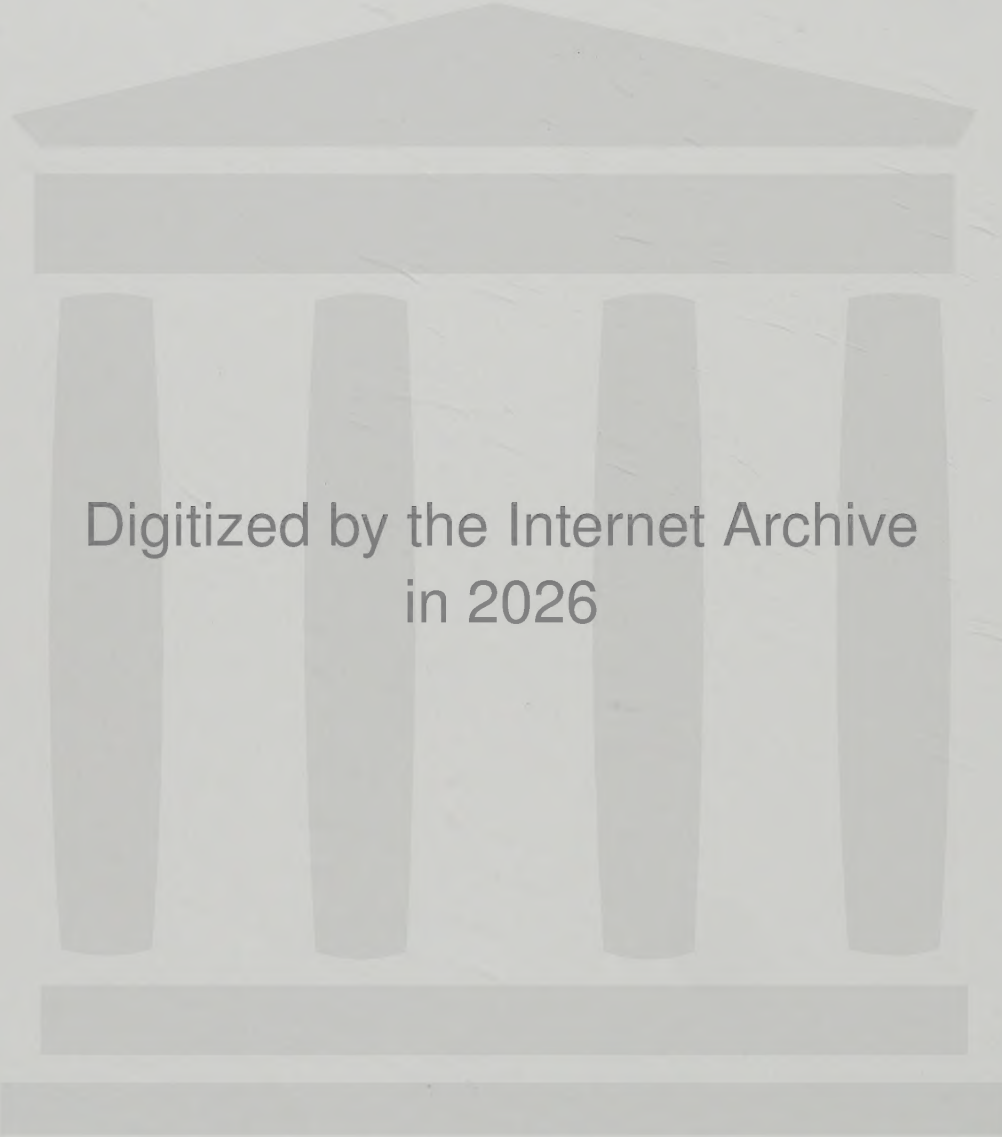


**EIN BEITRAG ZUM
JOULE - THOMSON - EFFEKT
VON
STICKSTOFF - WASSERSTOFF - GEMISCHEN**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Reinhard Mann
aus Frankfurt (Main)
1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545303_0042

**EIN BEITRAG ZUM
JOULE - THOMSON - EFFEKT
VON
STICKSTOFF - WASSERSTOFF - GEMISCHEN**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Reinhard Mann
aus Frankfurt (Main)
1968

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Frankfurt am Main.



Dekan: Prof. Dr. H. Berckhemer

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. H. Hartmann

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. J. Halász

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Oktober 1968

Inhaltsverzeichnis	Seite
Formelzeichen	4
I. Einleitung	5
II. Thermodynamische Zusammenhänge	8
III. Berechnung der Drossелеffekte	12
IV. Meßapparatur	
a) Auswahl des Meßverfahrens	15
b) Meßzelle und Gaskreislauf	16
c) Temperaturmessung	20
d) Druckmessung	26
e) Gasanalyse	26
f) Meßfehler und Kontrollmessungen	27
V. Meßverfahren und Ergebnisse	
a) Meßverfahren und Vergleichsmessungen	30
b) Messung der Gemische von Wasserstoff und Stickstoff	33
VI. Theoretische Berechnungen	
a) Der differentielle Joule-Thomson-Effekt	42
b) Näherungsformel für die Meßergebnisse	45
VII. Zusammenfassung	49
Literaturverzeichnis	50
Tabellen	55
Anhang: H - T - Diagramme	

Formelzeichen

Indizes

A	Arbeit	o	Wert auf 0 bar bezogen
B	Virialkoeffizient	i,j,k	Stoffe
b	Konstante	m	Mischung
C	Virialkoeffizient	n	Anzahl der Stoffe
c _p	spezifische Wärme	*	reduzierte Größen
F	Funktion		
G	Funktion		
g	Erdfeldstärke		
H	Enthalpie		
h	Plancksches Wirkungsquantum		
k	Boltzmann-Konstante		
m	Masse		
N	Loschmidt-Zahl		
p	Druck		
Q	Wärmemenge		
R	elektrischer Widerstand, Gaskonstante		
r	Abstand		
T	Temperatur °K		
t	Temperatur °C		
U	innere Energie, elektrische Spannung		
u	Koeffizient		
V	Volumen		
v	Geschwindigkeit, Koeffizient		
w	Koeffizient		
x	Molenbruch		
z	geographische Höhe, Koeffizient		
α	Koeffizient		
β	Koeffizient		
γ	Koeffizient		
ε	Potentialkonstante		
δ	Koeffizient		
μ	differentieller Joule-Thomson-Effekt		
σ	Potentialkonstante		
φ	Potential		
χ	differentieller isothermer Drossелеffekt		
Λ	Quantenparameter		

I. Einleitung

Im Jahre 1852 begannen J. P. J o u l e und W. T h o m s o n [1, 2] Drosselversuche an strömender Luft mit Hilfe eines porösen Pfropfens. Gemessen wurde der Druckabfall Δp und die Temperaturänderung ΔT an einem adiabaten System. Man nennt daher eine adiabate Drosselung eines offenen Systems eine Joule-Thomson-Entspannung. Unter der Annahme stationärer Bedingungen lautet der I. Hauptsatz der Thermodynamik für ein offenes System für ein Mol eines Stoffes

$$Q_{12} - A_{12} = U_1 - U_2 + \frac{1}{2}mv_1^2 - \frac{1}{2}mv_2^2 + mgz_1 - mgz_2 \quad (1)$$

Darin bedeuten Q_{12} die zugeführte Wärme pro Mol, A_{12} die geleistete Arbeit pro Mol, U die molare innere Energie, m die Masse eines Mols des Gases, v die Geschwindigkeit des Mediums, g die Erdfeldstärke und z die Höhe über einem Bezugsniveau. Für die Joule-Thomson-Entspannung gilt nun, wenn man die Gasgeschwindigkeit genügend klein hält, man die Differenz der potentiellen Energie vernachlässigen kann und da die geleistete Arbeit nur aus der Verdrängungsarbeit besteht

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 \quad (2)$$

oder

$$H_1 = H_2$$

Wobei p der Druck, V das Molvolumen und H die molare Enthalpie bedeuten. Das heißt, daß die Meßpunkte auf einer Isenthalpen liegen. Gemessen wird der integrale Effekt ΔT in Abhängigkeit von Δp als Funktion von p und T . Geht man dabei zu kleinen Differenzen über, so kann man den differentiellen Joule-Thomson-Effekt

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H \quad (3)$$

näherungsweise bestimmen.

Nimmt man die Messung unter sonst gleichen Bedingungen so vor, daß Anfangs- und Endtemperatur gleich sind, indem man Wärme zu- oder abführt,

so gilt

$$Q_2 = H(p_2, T) - H(p_1, T) \quad (4)$$

In diesem Fall wird ΔH in Abhängigkeit von Δp als Funktion von p und T gemessen, der sogenannte integrale isotherme Drossel-effekt. Bei kleinen Druckunterschieden ergibt sich der differentieller Effekt

$$\chi = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta H}{\Delta p} \right)_T \quad (5)$$

Da die Enthalpie H_0 beim Druck $p = 0$ bar für die meisten Gase aus spektroskopischen Daten sehr genau bekannt ist und auch die Enthalpie beim Druck $p = 1$ bar bestimmbar ist, kann man durch die Entspannung auf 1 bar oder indem man von einem festen Druck und einer festen Temperatur längs der Isenthalpen auf verschiedene Drücke entspannt und auf 0 bar extrapoliert, ein Enthalpie-Temperatur-Diagramm aufstellen.

Dieses Diagramm ist die Grundlage für die Auslegung von Luft- und Gasverflüssigungsanlagen, sodaß eine genaue Kenntnis der Drossel-effekte von großer Bedeutung ist.

Auch sind die differentiellen Drossel-effekte, da sie für das ideale Gas verschwinden und nur durch die intermolekularen Wechselwirkungen hervorgerufen werden, wie noch später näher beschrieben wird, gut geeignet, die Virialkoeffizienten und damit auch Ansätze für das Wechselwirkungspotential zwischen den Molekülen zu überprüfen.

Aus den genannten Gründen wurden bisher zahlreiche Versuche an Gasen und ihren Gemischen ausgeführt. Die bekanntesten sind in Tabelle 1[†] angegeben. In der ersten Spalte sind das gemessene Gas oder die Komponenten der Mischung angegeben, dann die Anzahl der gemessenen Mischungen. Die nächsten beiden Spalten geben Aufschluß über die Art der Drosselstelle und darüber, welcher Effekt beobachtet wurde. Es bedeuten: ΔT : der integrale Joule-Thomson-Effekt, μ : der differentielle Joule-Thomson-Effekt, ΔH : der integrale isotherme Drossel-effekt χ : der differentielle isotherme Drossel-effekt wurden gemessen.

+) Seite 55

Bei den Angaben über den Meßbereich soll nur ein ungefähres Bild wiedergegeben werden, da zu verschiedenen Drücken oft verschiedene Temperaturbereiche gehören und umgekehrt. Bei den integralen Effekten ist nur der Variationsbereich der Anfangstemperatur angegeben. In den letzten beiden Spalten sind noch die Autoren und die Stelle im Literaturverzeichnis aufgeführt. Man sieht, daß trotz der zahlreichen Messungen, besonders bei Gemischen, noch große Lücken bestehen. Besonders interessant sind Mischungen mit leichten Gasen (He und H_2), da es sich zeigte, daß die Enthalpie der Mischung stark von einer linearen Zusammensetzung aus den reinen Komponenten abweicht. Für das System Stickstoff - Wasserstoff waren bisher nur die Messungen des integralen Joule-Thomson-Effektes von W. K o e p p e [51] bekannt, die aber in der Anfangstemperatur über $280^\circ K$ liegen. Im Jahre 1966 kam noch die Messung von P. E. B o l s c h a k o w, M. G. O s t r o n o w und I. I. G e l p e r i n [64] hinzu, die den differentiellen isothermen Drosseleffekt von $120^\circ K - 220^\circ K$ gemessen haben, allerdings nur bei einer einzigen Mischung mit dem Gehalt von 8,8 % Stickstoff. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine Zelle zu bauen, mit der Drosseleffekte gemessen werden können. Sie wurde mit Luft und Stickstoff erprobt und dann wurden Wasserstoff - Stickstoffgemische gemessen, die in ihrem Temperaturbereich unterhalb der Werte von W. K o e p p e liegen.

II. Thermodynamische Zusammenhänge

Die hier aufgezeigten Gleichungen sollen nur die für die Arbeit wesentlichen Zusammenhänge bringen, für allgemeine Überlegungen sei auf die Bücher und Artikel von R. Planck [10, 12, 40], J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis, R. B. Bird [41], T. Kihara [39, 45], W. Koeppe [50, 51, 56], H. Hausen [15], H. D. Baehr [42], D. Straub, A. Schaber, T. E. Morsey [61] verwiesen.

Betrachtet man die Enthalpie H als Funktion des Druckes p und der Temperatur T , so gilt

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \\ &= c_p dT + \chi dp \end{aligned} \quad (6)$$

Daraus folgt der Zusammenhang zwischen χ und μ

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\chi}{c_p} \quad (7)$$

Die integralen Effekte kann man aus den differentiellen durch Integration erhalten

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \mu(p, T) dp \quad (8)$$

$$\Delta H = \int_{p_1}^{p_2} \chi(p, T) dp \quad (9)$$

Diese Integration läßt sich meist nur numerisch durchführen. Bezeichnet man mit

$$\Delta T_0 = [T(p) - T(p=0)]_{H \text{ konst.}}$$

und

$$\Delta H_0 = [H(p) - H(p=0)]_{T \text{ konst.}}$$

so gilt, wenn man annimmt, daß die spezifische Wärme beim Druck $p = 0$, c_{p0} in dem betrachteten Temperaturbereich von

der Temperatur unabhängig ist

$$\Delta H_0 = - c_{p0} \cdot \Delta T_0 \quad (10)$$

$$\chi = - c_{p0} \cdot \left(\frac{\partial \Delta T_0}{\partial \rho} \right)_T \quad (11)$$

$$c_p = c_{p0} \cdot \left[1 - \left(\frac{\partial \Delta T_0}{\partial T} \right)_p \right] \quad (12)$$

und damit

$$\mu = \frac{\left(\frac{\partial \Delta T_0}{\partial \rho} \right)_T}{1 - \left(\frac{\partial \Delta T_0}{\partial T} \right)_p} \quad (13)$$

Wenn man eine andere Isobare, etwa $p = 1$ bar als Bezugslinie annimmt, kommt man zu analogen Ausdrücken, falls man auch hier in dem betrachteten Temperaturintervall c_p als konstant annimmt. Man kann somit bei Kenntnis der spezifischen Wärme bei einem bestimmten Druck alle Drossелеffekte ineinander überführen.

Die Zustandsgleichung von Gasen läßt sich als Potenzreihe mit den Virialkoeffizienten, die nur von der Temperatur abhängen, in der Form schreiben (R: Gaskonstante)

$$p \cdot V = R \cdot T \left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \right) \quad (14)$$

oder

$$p \cdot V = R \cdot T + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots \quad (15)$$

wobei

$$B' = B \quad (16)$$

$$C' = \frac{1}{RT} (C - B^2) \quad (17)$$

Für die Enthalpie erhält man dann

$$H = H_0 + (B' - T \frac{dB'}{dT})p + \frac{1}{2} (C' - T \frac{dC'}{dT})p^2 + \dots \quad (18)$$

oder mit

$$\alpha = (B' - T \frac{dB'}{dT}) \quad (19) \quad \beta = (C' - T \frac{dC'}{dT}) \quad (20)$$

$$\Delta H_0 = \alpha \cdot p + \frac{1}{2} \beta \cdot p^2 + \dots \quad (21)$$

Aus den Gleichungen 6 und 7 folgt dann

$$\chi = \alpha + \beta \cdot \rho + \gamma \cdot \rho^2 + \dots \quad (22)$$

$$c_p = c_{p0} + \frac{d\alpha}{dT} \rho + \frac{1}{2} \frac{d\beta}{dT} \rho^2 + \dots \quad (23)$$

$$\mu = - \frac{\alpha + \beta \cdot \rho + \gamma \cdot \rho^2 + \dots}{c_{p0} + \frac{d\alpha}{dT} \rho + \frac{1}{2} \frac{d\beta}{dT} \rho^2 + \dots} \quad (24)$$

Betrachtet man die letzten Gleichungen für $\rho = 0$, so erhält man

$$\chi_0 = \chi(\rho=0, T) = \alpha = B' - T \frac{dB'}{dT} = B - T \frac{dB}{dT} \quad (25)$$

$$\mu_0 = \mu(\rho=0, T) = - \frac{\alpha}{c_{p0}} = \frac{1}{c_{p0}} \left(- B + T \frac{dB}{dT} \right) \quad (26)$$

und durch differenzieren nach ρ

$$\left. \frac{\partial \chi}{\partial \rho} \right|_{\rho=0} = \beta = \left(C' - T \frac{dC'}{dT} \right) \quad (27)$$

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right|_{\rho=0} = \frac{-c_{p0} \beta + \alpha \cdot \frac{d\alpha}{dT}}{c_{p0}^2} \quad (28)$$

oder

$$\beta = \frac{\alpha}{c_{p0}} \cdot \frac{d\alpha}{dT} - c_{p0} \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\rho=0} \quad (29)$$

Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik kann man aus dem intermolekularen Potential $\varphi^{ij}(r)$, das hier winkelunabhängig angenommen ist und wobei i und j die Art der beiden Moleküle bezeichnen soll, die Virialkoeffizienten berechnen.

Für den zweiten Virialkoeffizienten gilt

$$B_{ij}(T) = -2\pi N \int_0^\infty \left[\exp\left(-\frac{\varphi^{ij}(r)}{kT}\right) - 1 \right] r^2 dr \quad (30)$$

Dabei bedeuten N die Loschmidt-Zahl, k die Boltzmann-Konstante und r den Abstand der Moleküle. Die Ausdrücke für die höheren Virialkoeffizienten sind wesentlich komplizierter.

Für Mischungen gilt nun noch, wenn man x_i die Molenbrüche und mit n die Anzahl der Komponenten bezeichnet

$$c_{p,m} = \sum_{i=1}^n x_i c_{p0,i} \quad (31)$$

$$H_{0,m} = \sum_{i=1}^n x_i H_{0,i} \quad (32)$$

$$B_m = B'_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j B_{ij} \quad (33)$$

$$C_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n x_i x_j x_k C_{ijk} \quad (34)$$

$$C'_m = \frac{1}{RT} \left[\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n x_i x_j x_k C_{ijk} - \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j B_{ij} \right)^2 \right] \quad (35)$$

$$\alpha_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \alpha_{ij} \quad (36)$$

Bei genauer Kenntnis des Wechselwirkungspotentials kann man somit über die Virialkoeffizienten die thermodynamischen Größen von reinen Gasen und Gasmischungen berechnen.

III. Berechnung der Drosseleffekte

Der zweite Virialkoeffizient wurde für verschiedene Potentiale berechnet. Werte für das Kastenpotential, das Lennard-Jones-Potential, das Stockmeyer-Potential, das Buckingham-Corner-Potential und das Kihara-Potential sind bei J. O. H i r s c h f e l d e r [41], T. K i h a r a [39, 45] und W. K o e p p e [50] angegeben. Bei geeigneter Wahl der Konstanten ergibt sich meist eine recht gute Näherung an die experimentellen Werte, auch für Gemische.

Der dritte Virialkoeffizient wurde nur für das Kastenpotential und das Lennard-Jones-Potential berechnet [41, 45]. Hier ist die Übereinstimmung mit experimentellen Werten, die ihrerseits schon eine große Streuung aufweisen, weniger gut. Das mag aber auch daran liegen, daß die beiden betrachteten Potentiale winkelunabhängig sind. Außerdem ist es fraglich, ob es einen Potentialansatz gibt, der für alle Stoffe befriedigend ist. Hier soll nur das winkelunabhängige Lennard-Jones-(6,12)Potential betrachtet werden, das sich bei einfacher Handhabung bisher als eine gute Näherung, auch für Gemische, zum Beispiel für Stickstoff und Helium, erwiesen hat.

Das Potential lautet mit ϵ und σ als empirischen Konstanten

$$\varphi(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (37)$$

Führt man hier die reduzierte Variable ein

$$r^* = \frac{r}{\sigma} \quad T^* = \frac{k}{\epsilon} T \quad (38)$$

so erhält man folgende Ausdrücke für den zweiten und dritten Virialkoeffizienten

$$B(T) = b \cdot B^*(T^*) \quad (39)$$

$$C(T) = b^2 \cdot C^*(T^*) \quad (40)$$

mit

$$b = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3$$

$B^*(T^*)$ und $C^*(T^*)$ sind bei J. O. H i r s c h f e l d e r [41] tabelliert und man kann bei Kenntnis von σ und ϵ die Virialkoeffizienten bestimmen.

Für die leichten Gase Helium, Wasserstoff und Neon machen sich Quanteneffekte bemerkbar. Man berücksichtigt sie durch einen Quantenparameter Λ . Die Gleichung für den zweiten Virialkoeffizienten lautet nun für mittlere und höhere Temperaturen näherungsweise

$$B(T) = b \cdot \{ B_{01}^*(T^*) + \Lambda^{*2} B_{11}^*(T^*) + \Lambda^{*4} B_{11}^*(T^*) + \dots \} \quad (41)$$

mit

$$\Lambda^* = \frac{\Lambda}{\sigma} = \frac{h}{\sigma \sqrt{m \epsilon}}$$

(h = Plancksches Wirkungsquantum)

Die Werte für B_{01} , B_{11} , B_{11} und B_{111} sind bei K o e p p e [50] nach der Originalarbeit von J. d e B o e r berichtet wiedergegeben.

Bei Mischungen nimmt man für die Konstanten des Potentials folgendes an

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (42)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \quad (43)$$

und damit folgt

$$b_{ij} = \frac{1}{8} (\sqrt[3]{b_{ii}} + \sqrt[3]{b_{jj}})^3 \quad (44)$$

$$\left(\frac{\epsilon}{k} \right)_{ij} = \sqrt{ \left(\frac{\epsilon}{k} \right)_{ii} \cdot \left(\frac{\epsilon}{k} \right)_{jj} } \quad (45)$$

Durch die Gleichung (26) ist der differentielle Joule-Thomson-Effekt μ_0 beim Druck 0 bar über den Koeffizient α mit dem zweiten Virialkoeffizienten und dessen Ableitung nach der Temperatur verknüpft. Es gilt

$$\alpha = b \left(B^* - T^* \frac{dB^*}{dT^*} \right) = b \alpha^* \quad (46)$$

und für leichte Gase bei Berücksichtigung der Quanteneffekte

$$\alpha = b \cdot \{ \alpha_{ci}^* + \Lambda^{N^2} \alpha_i^* + \Lambda^{N^4} \alpha_{ii}^* + \dots \} \quad (47)$$

Bei Gasmischungen setzt sich α_m gemäß

$$\alpha_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \alpha_{ij}^* b_{ij} \quad (48)$$

aus den Anteilen für die verschiedenen Wechselwirkungen zusammen. Die Werte für α_{ci}^* , α_i^* , α_{ii}^* und α_{iii}^* sind bei J. O. Hirschfelder [41] und W. Koeppe [50] angegeben. Die Formeln wurden von den beiden zitierten Autoren sowie von D. Vortmeyer [67] und A. L. Stockett und L. A. Wenzel [58] für reine Gase und einige binäre Gemische u. a. für Luft geprüft und es ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung mit experimentellen Werten. I. P. Ischkin und I. A. Rogawaja [49] berechneten den isothermen Drossel-effekt von Argon - Stickstoffgemischen ebenfalls mit Hilfe des Lennard-Jones-(6,12)Potentials. Allerdings nahmen sie eine etwas abweichende Formel für die Potentialkonstanten der Mischung σ und ϵ an, indem sie den Molenbruch x in diese Konstanten einbezogen. Versuche, die integralen Drossелеffekte mit Hilfe der Virialkoeffizienten zu bestimmen, wurden von W. Koeppe [50], sowie von J. Brewer und J. M. Geist [53] unternommen.

Daneben wurden die differentiellen Drossелеffekte auch mit Hilfe von Zustandsgleichungen aus anderen experimentellen Daten gewonnen. Es sei hier auf die Arbeiten von J. H. Perry und C. V. Hermann [22], W. C. Edmister [24] sowie A. L. Stockett und L. A. Wenzel [71] verwiesen. Die gemessenen integralen Effekte von Mischungen wurden durch empirische Gleichungen dargestellt, so von R. Ayber [59, 60] und E. V. Schlünder und H. Zemlin [66].

IV. Meßapparatur

a) Auswahl des Meßverfahrens

Um zu brauchbaren Meßergebnissen zu gelangen, ist es bei allen Drossелеffekten unerlässlich die Temperatur T , den Druck p und den Molenbruch x genau zu bestimmen. Außerdem wird gefordert, daß das System adiabat ist, das heißt, daß über die Systemgrenze, die die beiden Meßstellen umschließt, keine Wärme zu- oder abgeführt werden darf. Es muß noch darauf geachtet werden, daß der Anteil der kinetischen Energie in Gleichung (1) vernachlässigbar klein bleibt und daß sich das Gas bei der Messung wieder im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, was besonders bei Ventilen zu beachten ist. Während der Joule-Thomson-Effekt unabhängig von der strömenden Menge ist, tilt das für die verfälschenden Effekte durch ungenügende adiabatistische Abschirmung und Geschwindigkeitseinflüsse nicht. Damit hat man noch eine Kontrolle, indem man mit verschiedenen Gasdurchsätzen arbeitet.

Wie in Abschnitt II gezeigt wurde, sind die Messungen an den verschiedenen Drossелеffekten thermodynamisch gleichwertig. Die isothermen Drossелеffekte konnten hier nicht zur Messung benutzt werden, da bei der Entspannung von Wasserstoff in dem zu messenden Temperaturbereich eine Temperaturerhöhung eintritt und damit eine definierte Wärmemenge auf kleinem Raum abgeführt werden müßte. Es wurde der integrale Joule-Thomson-Effekt gewählt und zwar wurde von einem festen Anfangsdruck und einer festen Temperatur aus längs der Isenthalpen auf verschiedene Drücke entspannt und die jeweiligen Temperaturen gemessen. Auf diese Weise kann man auf recht einfache Art ein Enthalpie-Temperatur-Diagramm aufstellen, wenn man H_0 (Enthalpie bei $p = 0$) als bekannt voraussetzt. Als Drosselstelle wurde von den anderen Autoren meist ein Ventil oder ein poröser Drosselkörper benutzt. Eine Aufstellung der benutzten Drosselstellen ist in Tabelle 1 Spalte 3 gegeben. Die poröse Tonzelle, wie sie etwa von J. R. R o e b u c k [14] und G. S z i l l a t [62] benutzt wurde , hat den Vorteil, daß hier sowohl das adiabatistische

System besser eingehalten werden kann, als auch die Gasgeschwindigkeit während der Drosselung gering bleibt. Trotzdem wurde ein Ventil zur Entspannung ausgewählt, weil man nur hier Veränderungen des Öffnungsquerschnitts während der Messung vornehmen kann. Außerdem kommt man bei Ventilen im allgemeinen mit einem geringeren Gasdurchsatz aus, was den Aufwand für den Gasumlauf verkleinert.

b) Meßzelle und Gaskreislauf

Das Ventil ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Es ist ähnlich dem, das A. L. S t o c k e t t und L. A. W e n z e l [57, 58] für ihre Messungen benutzten. Das Innere des Ventils ist in Kunststoff gehalten. Der Ventilsitz a und die Wände b_1 und b_2 sind aus Teflon, die Spindel c und der Körper d, der schräge entgegengesetzt gerichtete Bohrungen besitzt, die den Gasstrom verwirbeln, um eine schnelle Einstellung des thermischen Gleichgewichts zu erreichen, bestehen aus Plexiglas. Da die Meßzelle den Druck von 100 bar aushalten sollte, mußte das Ventil mit einem Mantel (e_1, e_2) aus V2A-Stahl umgeben werden, der eine für Metalle verhältnismäßig geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt. Die beiden Teile e_1 und e_2 werden über die sechs V2A-Stahlschrauben g zusammengehalten. Die Schrauben g berühren den Flansch h nicht direkt, sondern es sind zur Verminderung des Wärmeübergangs Unterlegscheiben aus Fiber i dazwischengelegt. Der obere Teil der Zelle befindet sich in dem Behälter k, in dem zur Wärmeisolation ein Vakuum von $2 \cdot 10^{-2}$ Torr aufrecht erhalten wird. Der Behälter k ist so durch den Teflondeckel l verschlossen, daß man ihn nach Lösen der Mutter m hochheben und nach Lösen der Mutter n das Ventil zerlegen kann. Das Gas kommt aus einer Kupferschlange im Kryostaten zur Hochdruckkammer der Zelle, die sich auch in der Badflüssigkeit des Kryostaten befindet. Vorher umläuft es die Zelle noch in einer Kupferschlange o_1 , die mit Silberlot auf den Mantel e_1 aufgebracht ist. Damit dürfte gewährleistet sein, daß sich Hochdruckmeßraum und Gas auf der gleichen Temperatur befinden, sodaß an der Teflonwand b_1 kein Temperaturgradient auftritt. Das

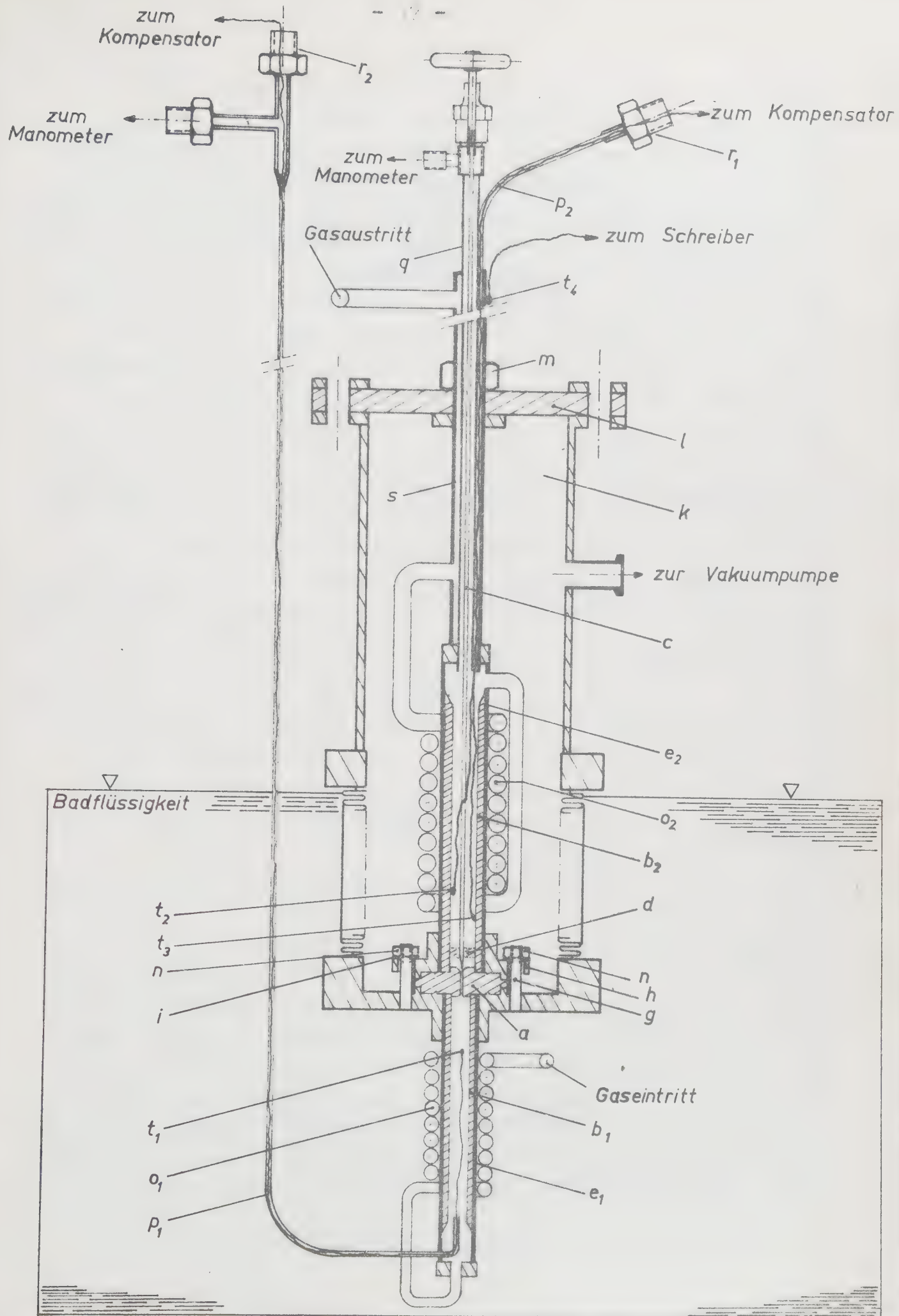


Abb.1: Meßzelle

(Maßstab 1:2)

Manometer zur Messung des Druckes in der Zelle ist durch das Kapillarrohr p_1 an die Zelle angeschlossen, in dem auch das Thermoelement t_1 nach außen geführt wird. Der Niederdruckteil der Zelle ist im Durchmesser etwas größer gehalten, um allzu hohe Gasgeschwindigkeiten zu vermeiden. Der Druck wird hier über das Rohr q entnommen, das auch die Ventilspindel enthält. In der Niederdruckkammer sind zwei Thermoelemente t_2 und t_3 übereinander so angeordnet, daß die eine Schweißstelle an der Spindel, die andere Schweißstelle in der Nähe der Wand liegt. Fixiert wurden die Stellen, indem der Thermodraht an der Wand festgeklebt wurde. Die Drähte werden durch das Kapillarrohr p_2 und eine Konusdichtung r_1 , in die sie eingeklebt sind, wie sie auch bei der Hochdruckmeßstelle verwendet wurde (r_2), zum Kompensator geführt. Nachdem das Gas die Niederdruckkammer verlassen hat, strömt es noch einmal in der Kupferschlange o_2 um den Mantel e_2 um einen großen Temperaturgradienten und damit einen großen Wärmeeinfall in die Zelle zu vermeiden. Danach strömt es in dem V2A-Rohr s , das die Rohre q und p_2 umschließt, nach oben, indem es die aus dem Warmen kommenden Apparate Teile vorkühlt. Das Rohr ist von der Mutter m bis zum Gasauslaß etwa 16 cm lang und von einer Schaumstoffisolation umgeben. Um eine Vorstellung von dem Temperaturunterschied zwischen Meßzelle und der Temperatur am Gasaustritt zu erhalten, wurde kurz unterhalb des Gasaustrittes an der Außenwand des Rohres s noch ein Thermoelement t_4 angebracht, dessen Spannung gegen den Eispunkt mit einem Schreiber registriert wurde.

Ein Schema des Gaskreislaufes ist in Abbildung 2 gegeben. Der Niederdruckbehälter dient als Gasvorratsgefäß. Von hier aus kann das gesamte System evakuiert werden und hier werden die zu messenden Gase in die Apparatur eingelassen, nachdem sie, wenn nötig, noch einmal in einem Behälter, der mit Molekularsieb 4A gefüllt ist, gereinigt wurden. Bei Mischungen werden die Gase nacheinander eingelassen und der jeweilige Druckanstieg an einem Feinmeßmanometer beobachtet. Danach wurde die Zusammensetzung eingestellt. Als Verdichter wurde ein Membrankompressor gewählt, da dieser eine völlige Trennung von Meßgas und Schmiermittel gewährleistet. Er ist für Drücke bis 170 bar und einen

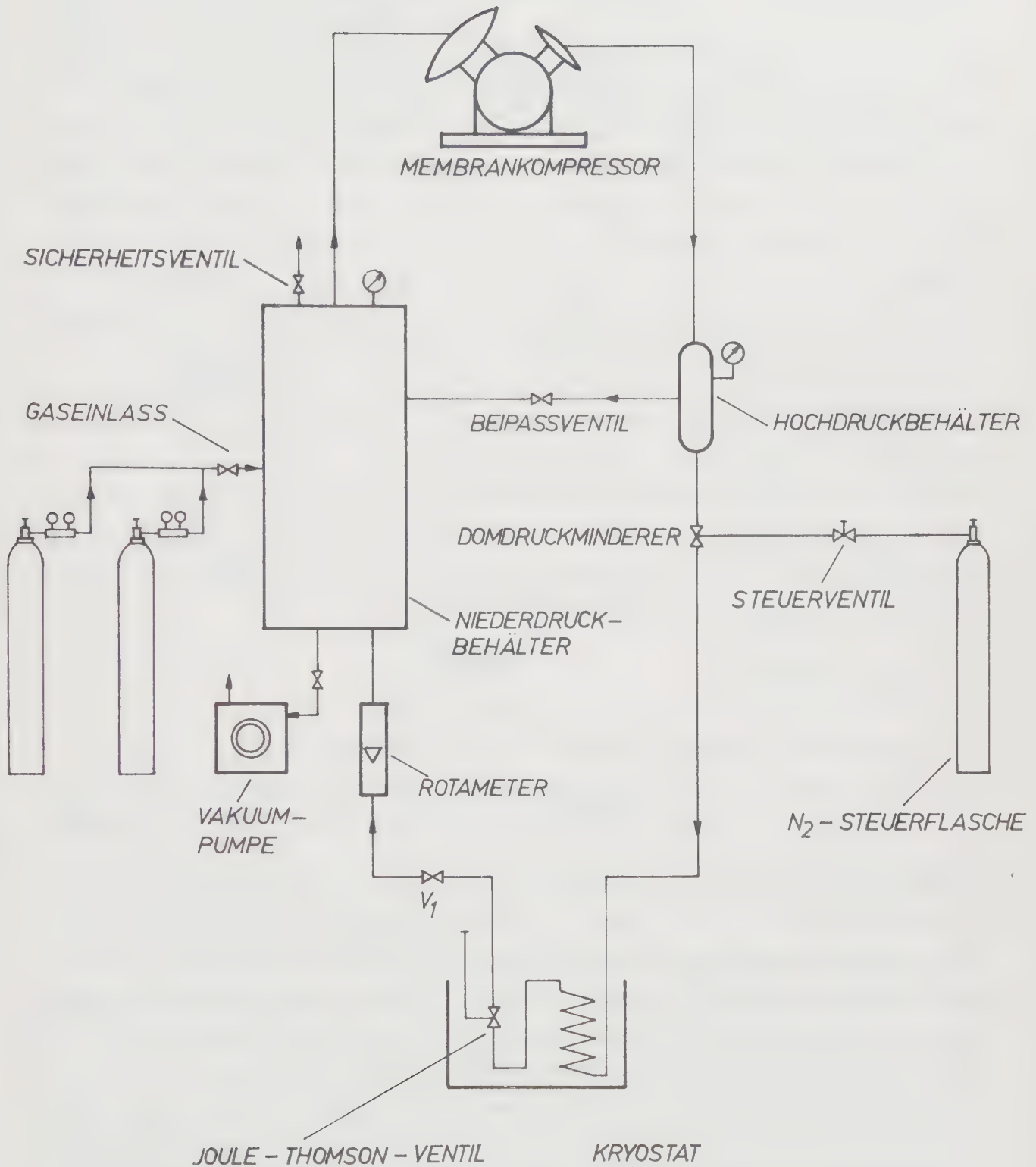


Abb. 2 : GASUMLAUF

Gasdurchsatz bis $7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ausgelegt. Das komprimierte Gas wird im Hochdruckbehälter gesammelt, von wo noch eine Beipañleitung zum Niederdruckbehälter geht. Der Vordruck in der Joule-Thomson-Zelle wird durch einen Domdruckminderer eingestellt, dessen Referenzdruck über ein Steuerventil mit einer Hochdruckflasche eingestellt wird. Der Druck von 90 bar konnte damit in der Zelle auf $\pm 0,05$ bar konstant gehalten werden. Das Gas wird dann in einen Kryostaten abgekühlt, in dessen Badflüssigkeit, die hier Methanol ist, auch die Joule-Thomson-Zelle hängt (siehe auch Abb. 1). Als Kryostat wurde ein Ultrakryostat des Meßgerätewerkes Lauda benutzt. Seine Regelschwankung im Bad beträgt maximal etwa $\pm 0,05^\circ \text{C}$ bei -80°C . Durch die Masse der Kühlschlange und der Zelle wird die Regelschwankung im Gasstrom noch auf etwa $\pm 0,01^\circ$ gedämpft. In der Meßzelle wird das Gas entspannt und die benötigten Daten gemessen. Der Niederdruck in der Zelle und der Gasdurchfluß werden durch das Ventil in der Zelle, sowie durch das Ventil V1 eingestellt. Das entspannte Gas fließt durch ein Rotameter zum Niederdruckbehälter zurück.

c) Temperaturmessung

Die praktische Temperaturskala ist durch das Platin - Widerstandsthermometer und die thermometrischen Fixpunkte definiert [54] . Sie weicht etwas von der thermodynamischen Skala ab, die durch den II. Hauptsatz definiert und für thermodynamische Betrachtungen maßgebend ist. Wie bei J. T e r r i e n und H. P r e s t o n - T h o m a s [73] angegeben ist, beträgt die Abweichung in dem gewählten Temperaturbereich von 150°K - 300°K maximal $0,037^\circ \text{K}$. Da jedoch alle der Literatur entnommenen thermodynamischen Größen auf der praktischen Temperaturskala basieren, wurde die Abweichung nicht korrigiert. Von der Definition der praktischen Temperaturskala her und wegen seiner guten Reproduzierbarkeit bietet sich das Platin-Widerstandsthermometer als Meßfühler an. Dennoch wurden Kupfer - Konstantan - Thermoelemente zur Messung benutzt, weil sie wesentlich geringere Abmessungen haben. Diese Thermoelemente besitzen zwar eine geringe Druckabhängigkeit, die aber im ge-

ganzen Meßbereich bis 100 bar unter $0,3 \mu V$ liegt (D. B l o c h und F. C h a i s s e [68]).

Die Thermoelemente wurden aus 0,2 mm starken Thermodrähten zusammengeschweißt. Um eine Oxydation zu vermeiden, geschah dies unter einer Argonatmosphäre in einer Anlage, wie sie nach einem Vorschlag von Dipl.Ing. Vanvor von der Firma Heraeus gebaut wurde.

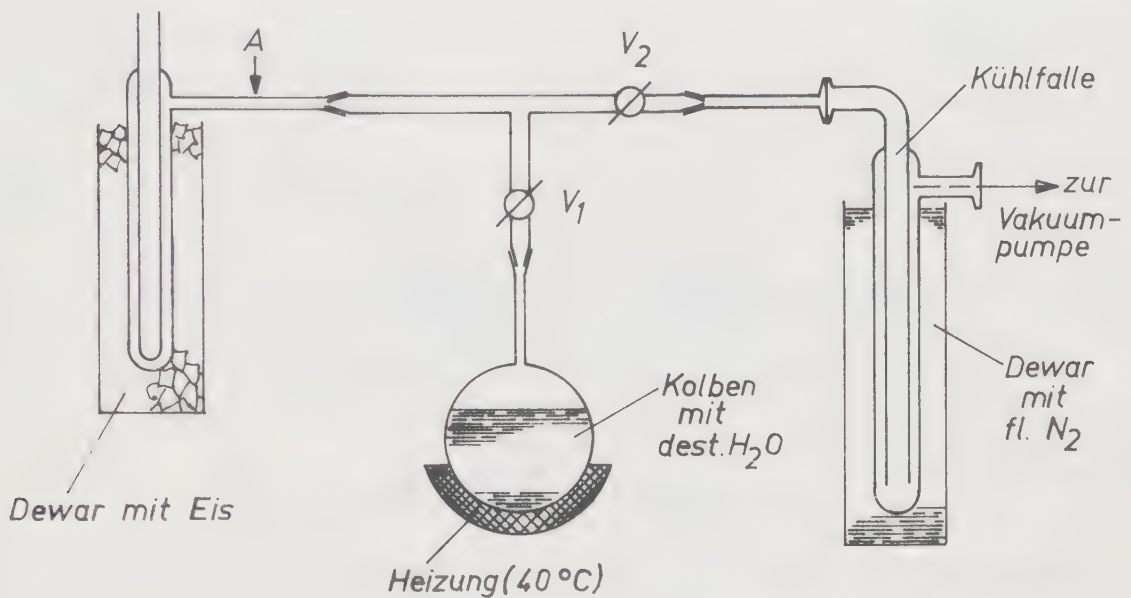


Abb.3 : Füllung von Tripelpunktsgefäßen

Als Referenztemperatur für die eine Lötstelle der Thermoelemente wurde der Tripelpunkt des Wassers ($273,16^{\circ} K$) gewählt. Dazu wurden Tripelpunktsgefäße aus Duranglas hergestellt und mit destilliertem Wasser gefüllt. Zum Füllen wurde das Tripelpunktsgefäß bei geschlossenem Hahn V_1 evakuiert, dann wurde der Hahn V_1 geöffnet und das Wasser siedete einige Zeit, damit die restliche Luft daraus entweichen konnte. Nach einiger Zeit wurde der Hahn V_2 geschlossen und das Wasser kondensierte in das Tripelpunktsgefäß. Nachdem es gefüllt war, wurde es an der Stelle A nach Öffnen von V_2 abgeschmolzen. Der Tripelpunkt läßt sich in diesem Gefäß über mehrere Tage aufrecht erhalten. Das Thermometer oder das Thermoelement wird in das innere Rohr gesteckt,

wobei als Kontaktflüssigkeit Methanol benutzt wird.

Um eine genaue Abhängigkeit der Thermospannung von der Temperatur zu erhalten und deren Reproduzierbarkeit zu prüfen, wurden die Thermoelemente mit einem Platin - Normal - Widerstandsthermometer verglichen, das von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt bei den unteren vier fundamentalen Fixpunkten der praktischen Temperaturskala (Sauerstoffsiedepunkt, Tripelpunkt des Wassers, Wassersiedepunkt, Schwefelsiedepunkt) geeicht wurde.

Für die Temperaturen von 0 bis 630,5° C ergab sich folgende Gleichung für das Verhältnis der Widerstände bei der Temperatur $t^{\circ}\text{C}$ und 0°C

$$\frac{R_t}{R_0} = 1 + 3,98363 \cdot 10^{-3} t - 0,58410 \cdot 10^{-6} t^2 \quad (49)$$

Für den Temperaturbereich von - 182,97° C bis 0° C ergab sich

$$\frac{R_t}{R_0} = 1 + 3,98363 \cdot 10^{-3} t - 0,58410 \cdot 10^{-6} t^2 - 4,442 \cdot 10^{-12} (t-100)t^3 \quad (50)$$

Der Widerstand R_0 betrug

$$R_0 = (11,3128 \pm 0,0002) \text{ abs. Ohm}$$

Der Widerstand R_0 wurde mit Hilfe des Tripelpunkts (+ 0,01° C) und der anschließend beschriebenen Meßeinrichtung bisher dreimal nachgeprüft, um eine eventuelle Änderung der Meßwicklung zu erkennen. Es ergab sich

am 13.6.67 $R_0 = (11,3127 \pm 0,0001) \text{ abs. Ohm}$

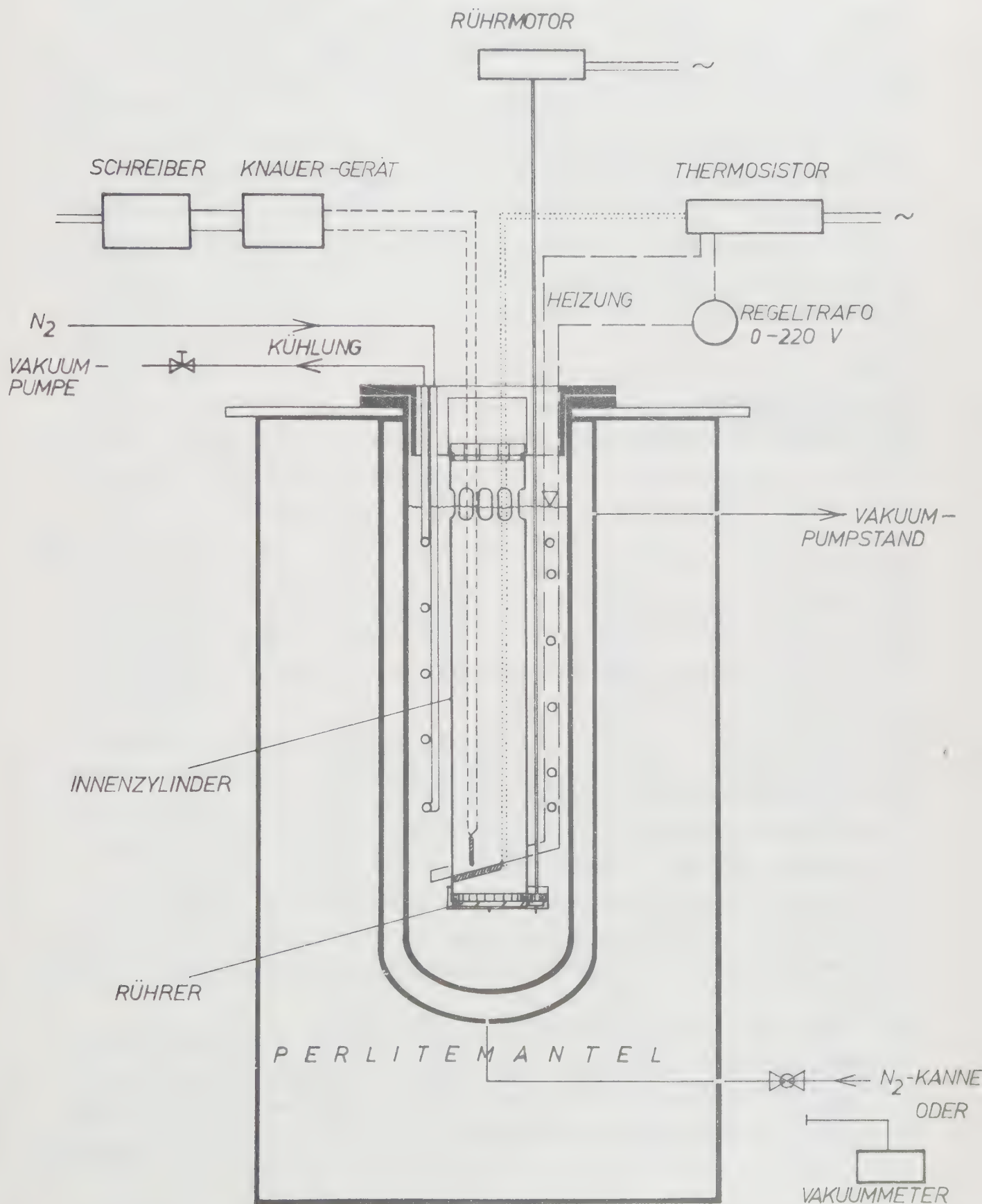
am 22.8.67 $R_0 = (11,3126 \pm 0,0003) \text{ abs. Ohm}$

am 29.11.67 $R_0 = (11,3127 \pm 0,0002) \text{ abs. Ohm}$

Die Veränderungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Um die Thermoelemente mit dem Widerstandsthermometer vergleichen zu können, wurde ein Eichkryostat (Abb. 4) gebaut. Er besteht aus einem doppelwandigen V2A-Stahlbehälter, der in einem Perlitmantel sitzt. Normalerweise wird der Doppelmantel evakuiert, er kann aber auch zum schnellen Abkühlen der Badflüssigkeit mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden. Das Bad wird durch einen Innenzylinder in zwei Teile getrennt. Damit das Widerstands-

Abb. 4: E I C H K R Y O S T A T



thermometer und die Thermoelemente, die sich im Innenraum befinden, nur mit gut durchmischter Badflüssigkeit in Berührung kommen, wird diese mit einem Rührer in dem Zylinder nach oben gedrückt und fließt an den Aussparungen wieder nach außen.

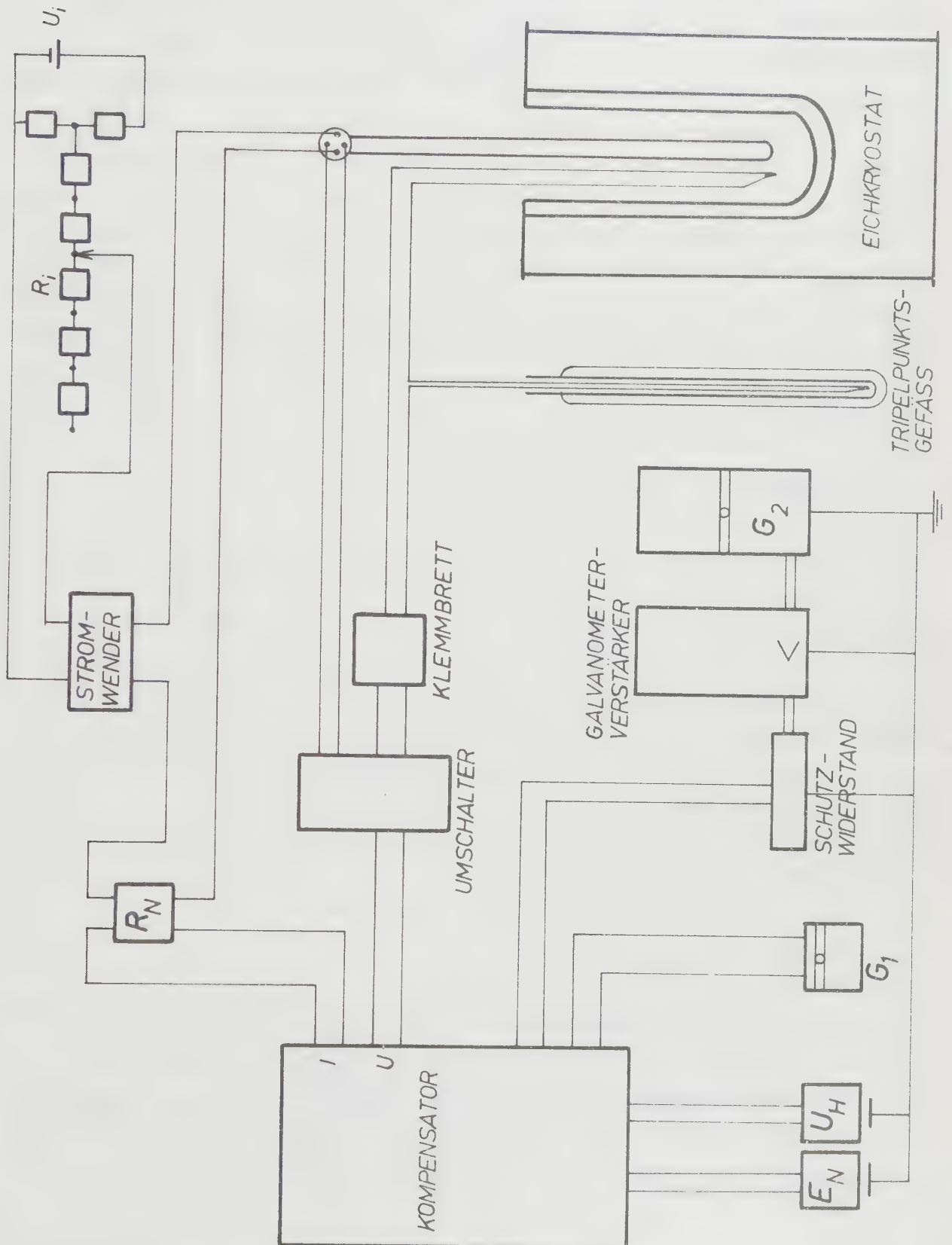
Außerhalb des Zylinders befinden sich die Kühlschlange, in der flüssiger Stickstoff verdampft, der mit Hilfe einer Vakuumpumpe angesaugt wird, und die Heizung mit verstellbarer Leistung, die die Feinregelung bewirkt. Die Heizung wird durch ein Thermosistor - Relais der Firma Haake gesteuert. Die Schwankungen der Temperatur im Inneren des Zylinders wurden mit Hilfe eines Platin - Widerstandsfühlers über eine Meßbrücke der Firma Knauer auf einem Schreiber beobachtet. Es ergab sich, daß die Temperatur über mehr als eine Stunde im Bereich von -160° bis $+30^{\circ}\text{C}$ auf $\pm 0,01$ konstant gehalten werden konnte. Als Badflüssigkeiten dienten Methanol, Frigen 12 und Frigen 13.

Die Thermometervergleichseinrichtung ist in Abbildung 5 wiedergegeben. Das Kernstück ist ein thermospannungsfreier Kompensator der AEG mit fünf Dekaden, dessen Genauigkeit bei Ausnutzung aller Dekaden besser als $0,01\%$ ist. Die Grobeinstellung geschieht mit dem Galvanometer G1, die Feineinstellung mit dem Galvanometer G2 über einen Galvanometerverstärker der Firma Tinsley. Der Hilfsstrom wird von vier Luft - Sauerstoff - Elementen UH geliefert und mit einem Weston - Normalelement EN eingestellt.

Die Spannung der fünf Thermoelemente zwischen Badtemperatur und Tripelpunkt, sowie der Spannungsabfall am Widerstandsthermometer sind über einen Umschalter mit den Spannungsklemmen des Kompensators verbunden. Der Strom, der durch das Widerstandsthermometer und den Normalwiderstand R_N fließt, wird durch Spannungsteilung an der Batterie U_1 gewonnen. Er ist kleiner als 2 mA . Mit dem Stromwender kann man die Richtung des Stromes umkehren und damit eventuell auftretende Thermospannungen herausmitteln.

Die gemessenen Daten liefern den Zusammenhang zwischen Thermospannung und dem Widerstand des Platin - Thermometers. Mit Hilfe der Gleichungen (49) und (50) kann man die Abhängigkeit von der Temperatur berechnen. Sie wurde durch die folgende

Abb. 5 THERMOMETER – VERGLEICHSEINRICHTUNG



empirische Gleichung dargestellt

$$T [^{\circ}\text{K}] = 29,4118 \cdot U [\text{mV}] + \mathfrak{J}(U) + 273,15 \quad (51)$$

Die Funktion $\mathfrak{J}(U)$ wurde graphisch dargestellt und mußte dort bei Messungen mit den Thermoelementen abgelesen werden. Die Vergleichsmessungen fanden zwischen $+ 30^{\circ}\text{C}$ und $- 170^{\circ}\text{C}$ in Abständen von 5°C statt. Es zeigte sich, daß die Thermoelemente für den späteren Meßbereich zwischen $+30^{\circ}\text{C}$ und $- 120^{\circ}\text{C}$, solange die Drähte von einer Lieferung waren, nicht mehr als $\pm 0,03^{\circ}\text{C}$ um eine ausgleichende Kurve streuten, darunter wurde die Streuung größer (bis $\pm 0,06^{\circ}\text{C}$). Thermoelemente, die nach Messungen in der Joule-Thomson-Apparatur noch einmal verglichen wurden, zeigten keine größere Abweichung als $\pm 0,04^{\circ}\text{C}$ von der zuerst gemessenen Kurve. Der Fehler, der durch das Widerstandsthermometer und durch den Kompensator gegeben ist, beträgt etwa $\pm 0,015^{\circ}\text{C}$.

d) Druckmessung

Für die Druckmessung wurden zwei Feinmeßmanometer mit dem Bereich 0 bis 100 bar Überdruck benutzt, für die Niederdruckseite für den unteren Meßbereich noch ein Absolutdruckmesser von 0 bis 35 bar. Um aus den Überdrücken die Absolutdrucke zu erhalten, wurde jeweils der an einem Quecksilberbarometer abgelesene Luftdruck addiert. Durch den Vergleich mit einer Druckwaage zeigte sich, daß die beiden Überdruckmanometer bei vier über ein Jahr verteilten Messungen sich auf $\pm 0,2$ bar reproduzierten. Für das Absolutdruckmanometer ergab sich eine Reproduzierbarkeit von $\pm 0,05$ bar.

e) Gasanalyse

Als Gase wurden Stickstoff mit 99,99 % und Wasserstoff mit 99,995 % Reinheit benutzt, die von der Sparte Industriegase der Messer Griesheim GmbH geliefert wurden. Für die zu messenden Effekte kann man die Unreinheiten vernachlässigen. Für das Zweikomponentengemisch aus Stickstoff und Wasserstoff bot es

sich in diesem Fall an, eine Gaswaage zur Analyse zu benutzen, da die Dichten der beiden Gase sehr verschieden und die Gase von großer Reinheit sind.

Voruntersuchungen durch angesetzte Eichmischungen ergaben eine Abweichung von $\pm 0,3\%$ des Wertes der größeren Komponente.

Diese Genauigkeit konnte, wie Versuche zeigten, für das vorgegebene Gemisch weder von einem Massenspektrometer, noch von einem Gaschromatographen erreicht werden.

f) Meßfehler und Kontrollmessungen

Wie die vorhergehenden Ausführungen zeigten, beträgt der Meßfehler der Temperatur, der durch die Meßgenauigkeit der Thermoelemente gegeben ist, etwa $\pm 0,05^\circ \text{ K}$. Der Meßfehler des Drucks, der durch die Manometer gegeben ist, beträgt 0,2 bar für jeden Meßpunkt.

Da die Badtemperatur im Kryostaten während einer Meßreihe, die etwa drei Stunden dauerte, in einigen Fällen bis zu $0,1^\circ \text{ K}$ von ihrem Anfangspunkt wegwanderte, mußten die Endtemperaturen korrigiert werden, um alle Meßpunkte auf einer Isenthalpen zu erhalten. Hierbei wurde näherungsweise angenommen, daß sich eine so kleine Temperaturänderung zu den Temperaturen der beiden Meßstellen addiert. Den Fehler, der bei der Korrektur auftritt, kann man aus dem Verhältnis der spezifischen Wärme c_p an den beiden Meßpunkten ermitteln. Er war in allen Fällen, bei der eine Korrektur notwendig war, kleiner als $0,015^\circ \text{ K}$. Die Werte der Temperatur in dem strömenden Gas schwankten während der Messung bei einem Punkt im Mittel um $\pm 0,02^\circ \text{ K}$. In der Niederdruckzelle waren zwei Thermoelemente angebracht. Der Temperaturunterschied betrug bei den Messungen nie mehr als $\pm 0,03^\circ \text{ K}$, was innerhalb der Streuung der Werte um die Eichkurve liegt.

Der Fehler, der bei der Temperaturmessung durch das nicht völlig adiabate System hervorgerufen wird, ist schwer abschätzbar. Um wenigstens einen Anhaltspunkt zu erhalten, wie groß dieser Einfluß auf die gemessene Temperatur ist, wurde der Joule-Thomson-Effekt bei verschiedenem Gasdurchsatz gemessen. Eine

Abb. 6:

ABHÄNGIGKEIT DER TEMPERATUR VOM GASDURCHSATZ

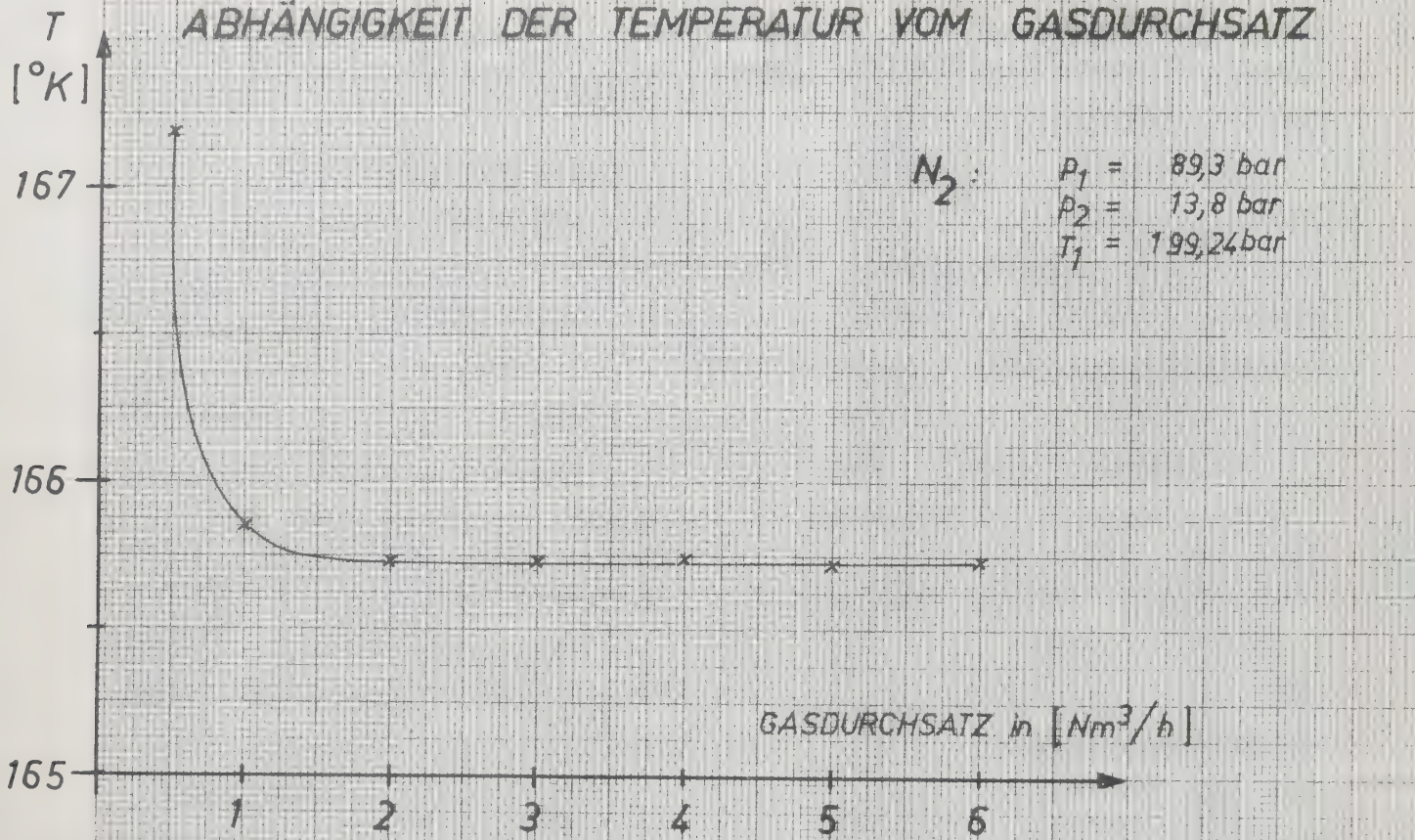
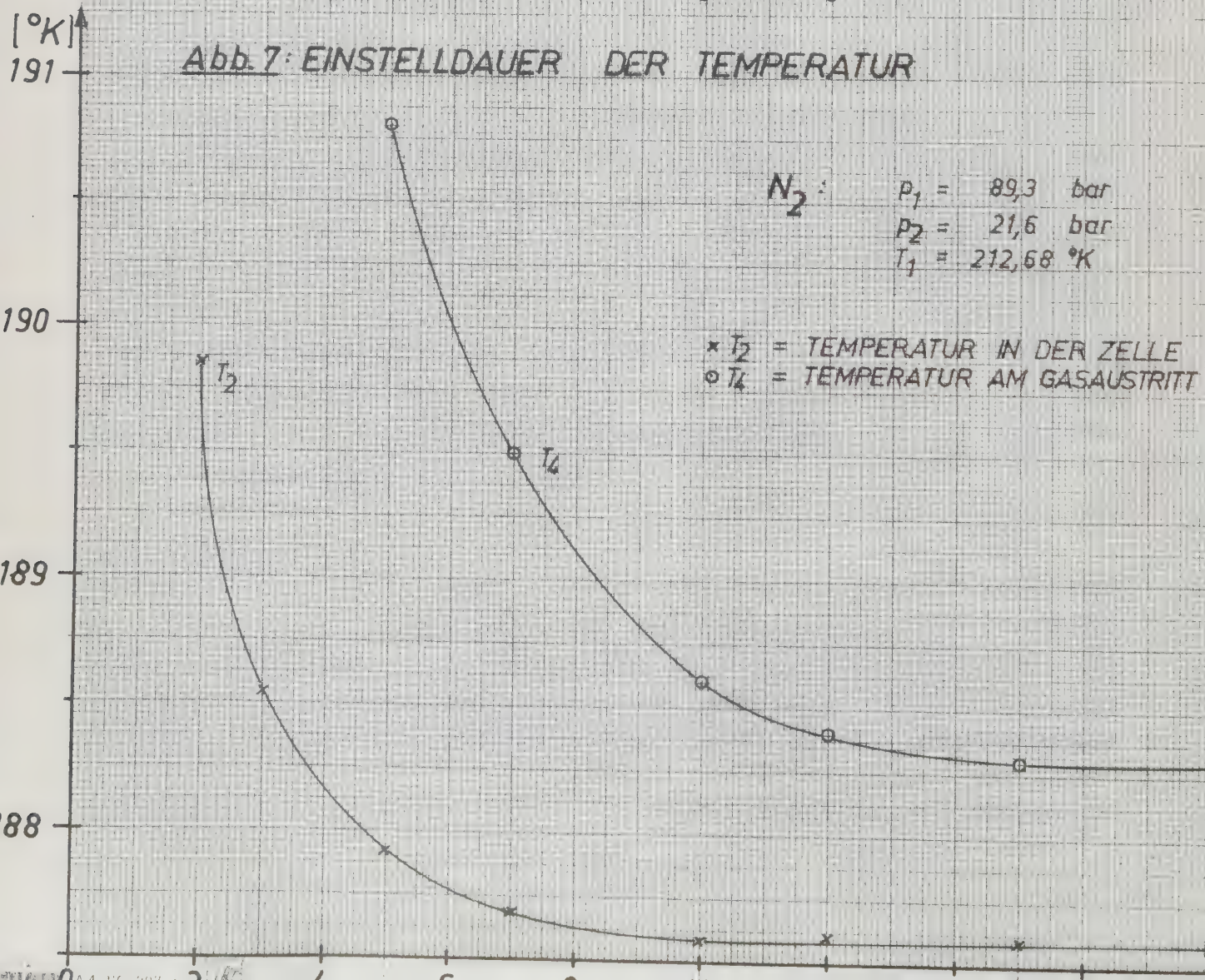


Abb. 7: EINSTELLDAUER DER TEMPERATUR



Messung, die für alle Untersuchungen charakteristisch ist, ist in Abbildung 6 gezeigt. Man sieht, daß die Temperatur bei sehr geringem Gasdurchsatz von diesem abhängt. Bei allen Versuchen war die Temperatur der Durchsätze über $2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ unabhängig von der durchströmenden Menge. Es wurde daher bei den Messungen darauf geachtet, daß der Gasdurchsatz größer als $3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ blieb.

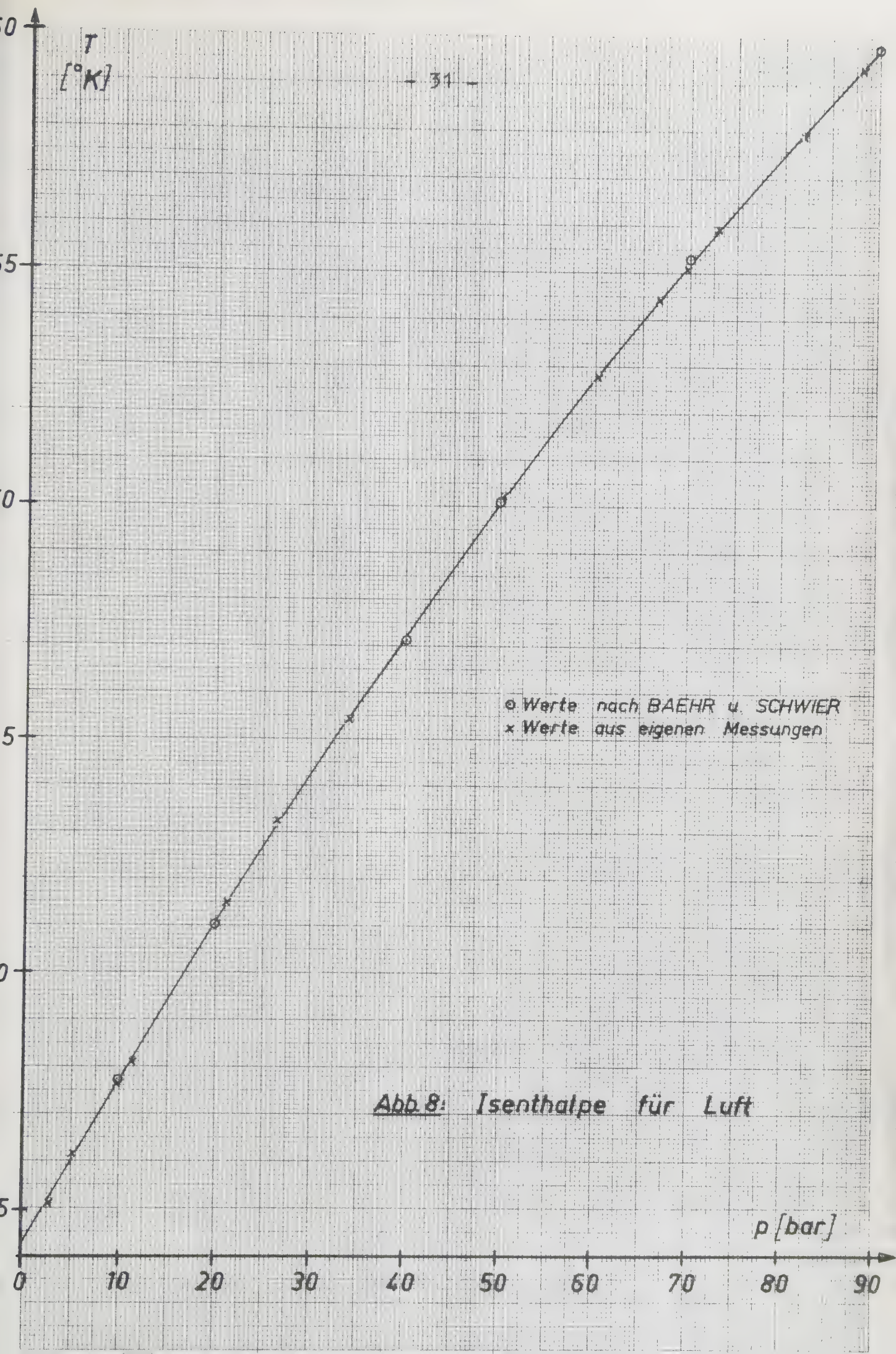
Es wurde noch untersucht, wie lange es dauert, bis sich ein Temperaturwert in der Zelle eingestellt hat. Dazu wurde das Ventil in der Zelle zuerst völlig geöffnet, sodaß die Druckdifferenz von Hoch- und Niederdruckseite kleiner als 1 bar, auf beiden Seiten also Hochdruck war. Dann wurde durch Verstellen des Ventils ein bestimmter Niederdruck eingestellt und der Temperaturverlauf auf der Niederdruckseite in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet. In Abbildung 7 wird der Verlauf eines Falles gezeigt, bei dem sich die Temperatur (T_2) besonders langsam einstellt. Außerdem ist in Abbildung 7 noch der Temperaturverlauf (T_4) am Gasaustritt außerhalb des Vakuummantels der Zelle (siehe Abb. 1) angegeben. Man sieht, daß sie am Ende um etwa $0,7^\circ \text{ K}$ höher liegt als der Wert in der Zelle. Wenn man die Entfernung der beiden Meßstellen beachtet, erscheint der Unterschied gering. Er ist vom Gasdurchsatz abhängig, betrug aber bei den Messungen nie mehr als $1,8^\circ \text{ K}$. Die Endtemperatur stellte sich bei allen Versuchen hier etwas später ein als in der Zelle, sodaß man durch diesen Wert, der mit einem Schreiber registriert wurde, eine Kontrollmöglichkeit dafür hat, daß die Endtemperatur in der Zelle erreicht ist.

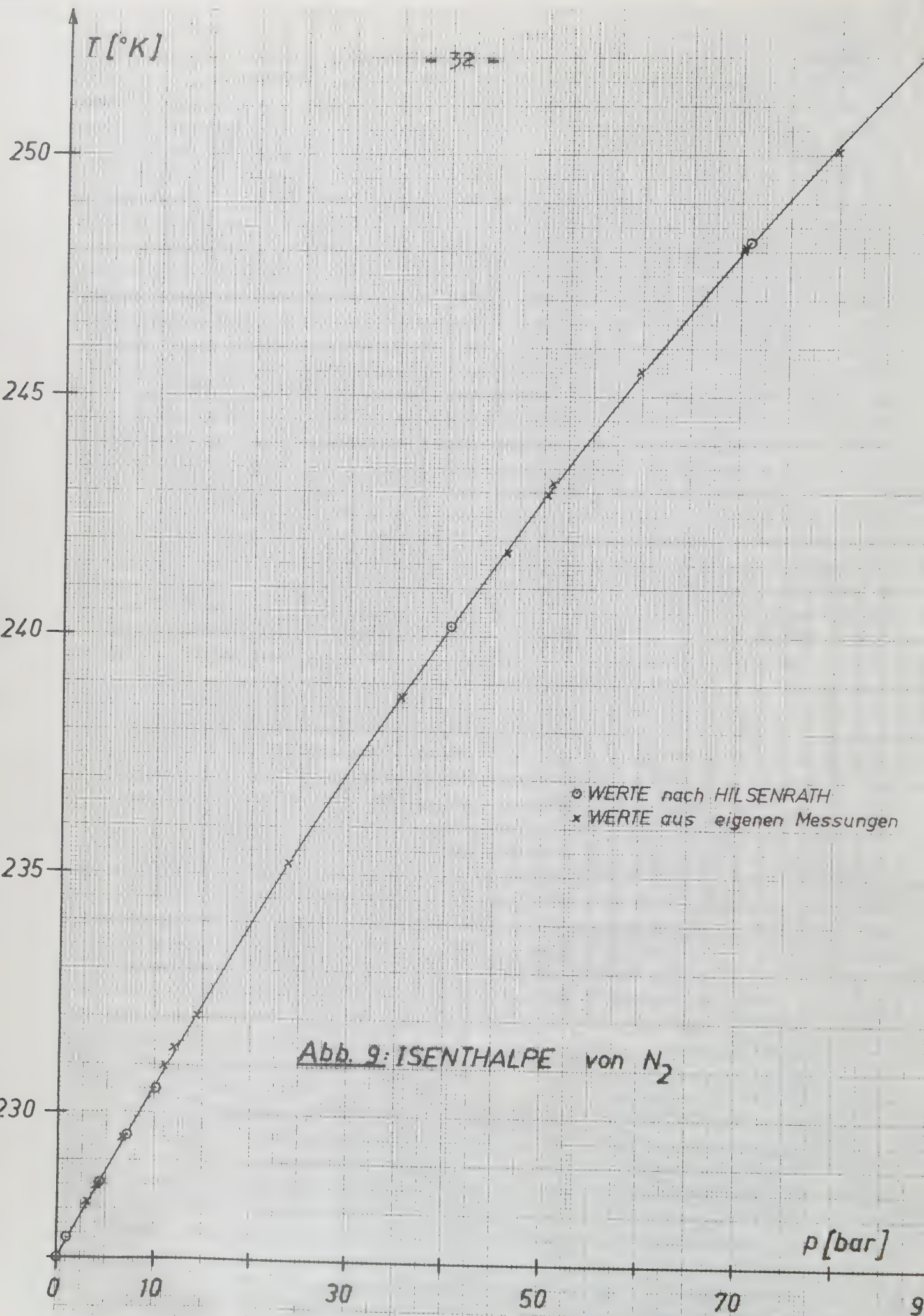
V. Meßverfahren und Ergebnisse

a) Meßverfahren und Vergleichsmessungen

Zuerst wurde der Kryostat auf die gewählte Anfangstemperatur gebracht und der Gaskreislauf in Gang gesetzt. Der Anfangsdruck betrug 39,3 bar. Nachdem sich die Anfangstemperatur in der Zelle eingestellt hatte, wurde das Gas auf verschiedene Enddrücke entspannt und die jeweilige Endtemperatur gemessen, und zwar wurde dabei so vorgegangen, daß ein Teil der Punkte in abnehmender Folge der Drücke, der andere Teil in ansteigender Folge gemessen wurde. Der niedrigste Druck betrug etwas über 2 bar. Die Anzahl der Meßpunkte lag im Durchschnitt bei achtzehn. Jeder Meßpunkt wurde viermal gemessen, nachdem sich die Temperatur eingestellt hatte. Davor und danach wurde die Temperatur der Hochdruckseite kontrolliert. Die ausgleichende Kurve wurde zum Druck 0 bar extrapoliert. Man erhält dann die Temperatur T_0 . Nimmt man in einem Enthalpie - Temperaturdiagramm die Kurve der Enthalpie H_0 beim Druck 0 bar als Funktion der Temperatur als bekannt an, so kann man jeweils vom Punkt $H_0(T_0)$ aus, der die Enthalpie angibt, bei der gemessen wurde, Werte für p und T aus der Meßkurve einzeichnen. Verbindet man dann die Punkte gleichen Druckes, so erhält man die Isobaren im $H - T$ - Diagramm.

Im letzten Abschnitt wurden die Meßfehler aufgezeigt, die nur zum Teil abschätzbar sind. Die beste Kontrolle einer Meßapparatur ist der Vergleich gemessener Werte mit gut bekannten Stoffdaten. Am genauesten bekannt sind die Werte für Luft. Es wurden zwei Isenthalpen von Luft mit den Anfangstemperaturen von $279,49^\circ \text{ K}$ und von $259,32^\circ \text{ K}$ gemessen. Die zweite ist in Abbildung 8 dargestellt. Da hier nur zwei Isenthalpen gemessen wurden, war es nicht möglich, ein $H - T$ - Diagramm zu zeichnen. Die Werte von Luft wurden nur mit solchen verglichen, die aus den bei H. D. B a e h r und K. S c h w i e r [52] angegebenen Daten interpoliert wurden. Wie in Abbildung 8 zu sehen ist, ergab sich sowohl für die Streuung der Meßwerte um die ausgleichende Kurve, als auch für den Abstand zwischen den





Literaturwerten und dieser Kurve, keine größere Abweichung als die im vorigen Abschnitt angegebenen Werte ($T = \pm 0,05^\circ \text{ K}$; $p = \pm 0,2 \text{ bar}$).

Anschließend wurden sieben Isenthalpen von Stickstoff und zwar bei Anfangstemperaturen von $199,45^\circ \text{ K}$ bis $293,60^\circ \text{ K}$ gemessen. Eine davon ist in Abbildung 9 wiedergegeben. Verglichen wurden die Meßwerte mit Werten aus dem Buch von J. H i l l s e n r a t h e t a l. [44]. Es ergab sich keine größere Abweichung als bei den Werten für Luft. Bei Stickstoff wurde nun das Enthalpie-Temperatur - Diagramm gezeichnet. Die Werte für H_0 wurden dem Buch von J. H i l l s e n r a t h [44] entnommen. Aus diesem Diagramm wurden die Werte für die Isothermen abgelesen. Der Wert H_0 wurde abgezogen, d.h. $\Delta H_0 = H - H_0$ gebildet und gegen p aufgetragen. Drei dieser Kurven (für 200° K , 230° K und 270° K) sind in Abbildung 10, 11, 12 gezeigt. Auch hier sind noch einmal die Werte nach J. H i l l s e n r a t h [44] eingetragen. Das aus den Meßwerten gezeichnete Diagramm stimmt mit den Werten aus der Literatur [44] im Rahmen der Meßgenauigkeit überein.

Es wurde noch auf die gleiche Weise mit Hilfe von Isenthalpen und Anfangstemperaturen von $195,68^\circ \text{ K}$ bis $275,43^\circ \text{ K}$ ein $H - T$ - Diagramm von Wasserstoff gezeichnet. Auch hier ergab sich gute Übereinstimmung mit den Werten, die bei J. H i l l s e n r a t h [44] tabelliert sind.

b) Messungen der Gemische von Wasserstoff und Stickstoff

Anschließend wurden fünf Wasserstoff - Stickstoff - Gemische gemessen. Es wurden je Mischung acht Isenthalpen gemessen. Der Bereich der Anfangstemperatur lag zwischen 195° K und 300° K , wobei die Intervalle zwischen den Temperaturen etwa gleich waren. Der Anfangsdruck betrug $9,3 \text{ bar}$. Die Zusammensetzung der Mischungen ergab sich aus der Analyse wie folgt

	% H_2	% N_2	Fehler
M I	89,0	11,0	$\pm 0,3$
M II	69,5	30,5	$\pm 0,3$
M III	49,6	50,4	$\pm 0,2$
M IV	30,0	70,0	$\pm 0,3$
M V	10,5	89,5	$\pm 0,2$

Aus den Messungen wurden fünf Enthalpie - Temperatur - Diagramme gezeichnet, die im Anhang verkleinert wiedergegeben sind. Die Originaldiagramme sind so bemessen, daß 1 cm der Ordinate einer Enthalpiedifferenz von 10 cal/Mol und 1 cm der Abszisse einer Temperaturdifferenz von 1° K entspricht. In den Abbildungen 10, 11 und 12 sind die aus diesen Diagrammen abgelesenen Werte für ΔH_0 gegen den Druck bei konstanter Temperatur (200° , 230° und 270° K) für alle Mischungen aufgetragen. In den Abbildungen 13, 14 und 15 sind die Werte für ΔH_0 gegen den Molenbruch x bei konstanten Temperaturen (200° , 230° und 270° K) und bei verschiedenen Drücken (30, 60, 80 oder 90 bar) als Parameter angegeben.

Einige Werte, die von W. K o e p p e [51] gemessen wurden, liegen in dem Temperaturbereich, der in der vorliegenden Arbeit betrachtet wurde. Die Werte sind aber nur vergleichbar, wenn man annimmt, daß die Temperaturwerte von Bild 6 und Bild 8 in Arbeit [51] vertauscht sind. Zur Überprüfung wurden aus den von uns gemessenen Diagrammen bei der Temperatur von $233,46^{\circ}$ K die Temperaturdifferenzen zwischen vier Drücken (20, 40, 60 und 80 bar) und dem Druck 1 bar bei isenthalper Entspannung abgelesen und als Funktion des Molenbruchs mit dem Druck als Parameter aufgetragen (Abb. 16). Dann wurden die Werte für die entsprechenden Drücke aus Bild 8 der Arbeit von W. K o e p p e [51] entnommen. Für die ersten beiden Mischungen von Koepp e (33,0 % und 43,0 % Wasserstoff) ergab sich eine gute Übereinstimmung. Für den dritten Wert ist die Übereinstimmung nicht so gut, allerdings gibt W.Koepp e auch einen recht großen Fehler für den Wasserstoffgehalt an (1,5 %). Für zwei Temperaturen ($193,15^{\circ}$ K und $223,15^{\circ}$ K) und eine Mischung (8,8 % N_2) konnten noch einige Enthalpiewerte mit solchen aus der Arbeit von P. E. B o l s c h a k o w, I. I. G e l p e r i n und N. G. O s t r o n o w [64] verglichen werden. Die entsprechenden Werte wurden aus den Diagrammen unserer Meßwerte interpoliert. Bei den meisten Vergleichspunkten ist die Übereinstimmung sehr gut, nur zwei Werte bei hohen Drücken fallen etwas heraus. Es ist allerdings möglich, daß auch diese noch in dem gemeinsamen Fehlerbereich liegen. Ein Fehler ist für diese Werte in dem Artikel leider nicht angegeben.

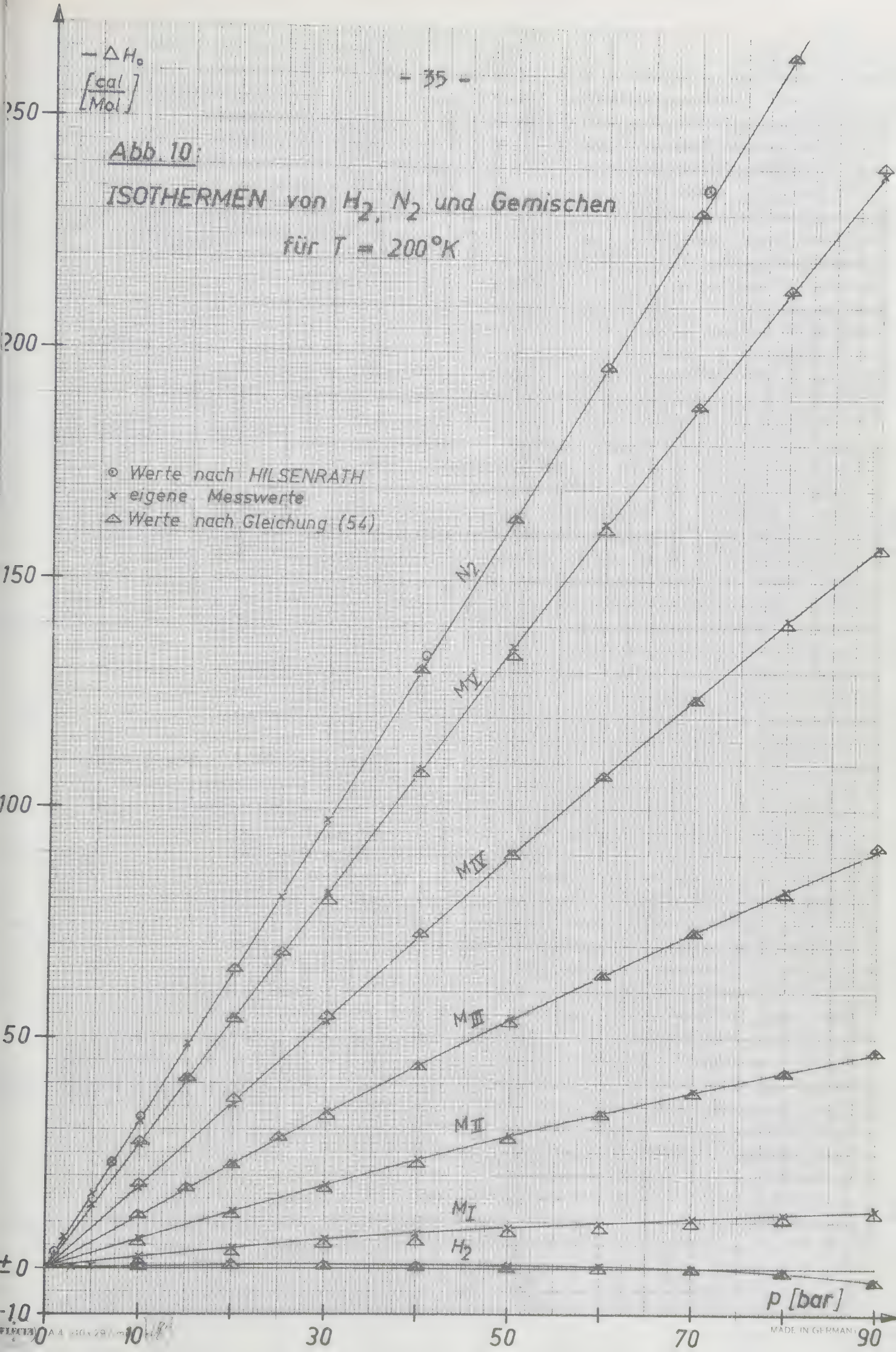
$-\Delta H_0$
[cal]
[Mol]

- 35 -

Abb. 10:

ISOTHERMEN von H_2 , N_2 und Gemischen
für $T = 200^\circ K$

- Werte nach HILSEN RATH
- × eigene Messwerte
- △ Werte nach Gleichung (54)



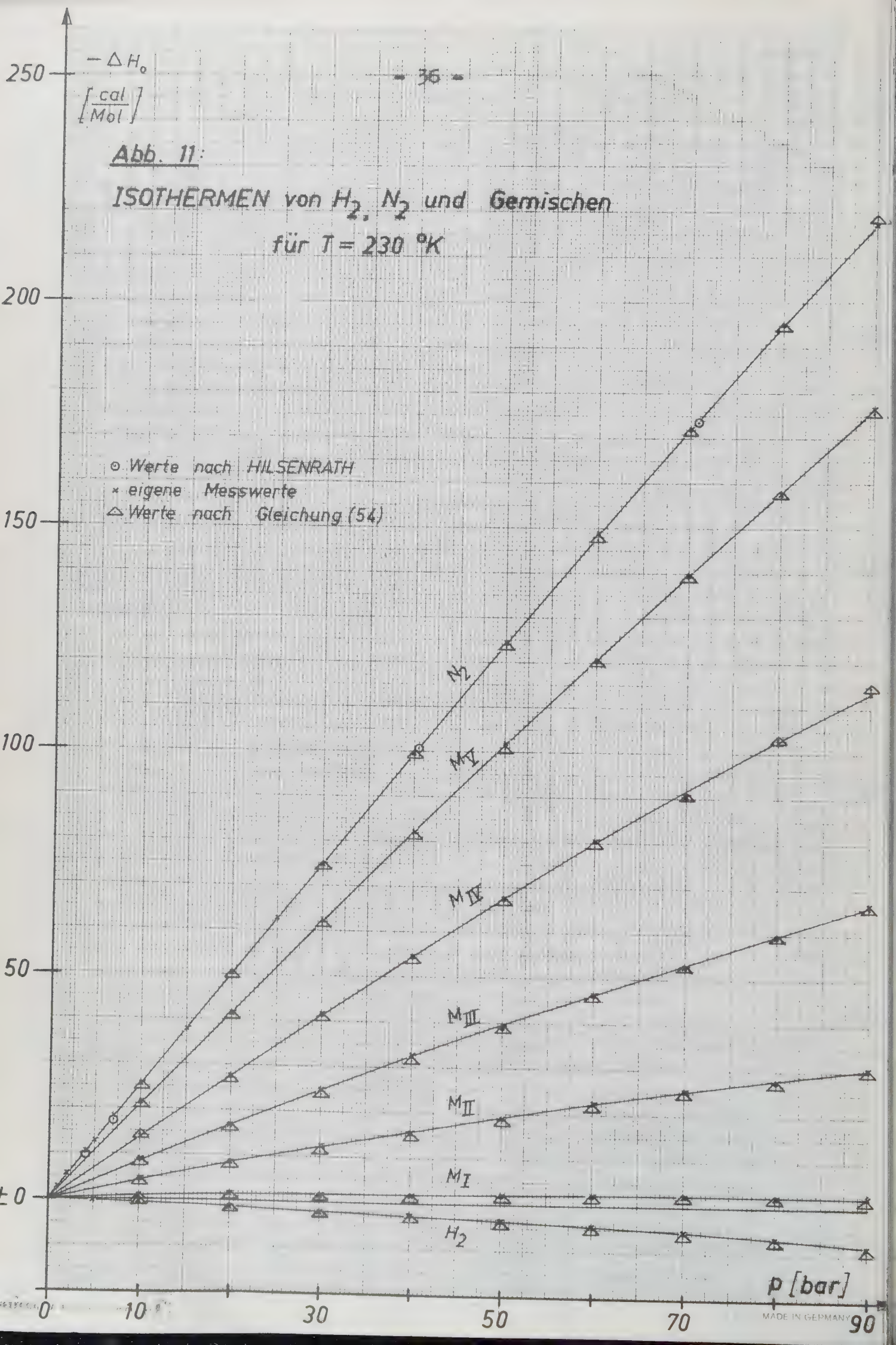


Abb. 12:

ISOTHERMEN von H_2 , N_2 und Gemischen
für $T = 270^\circ K$

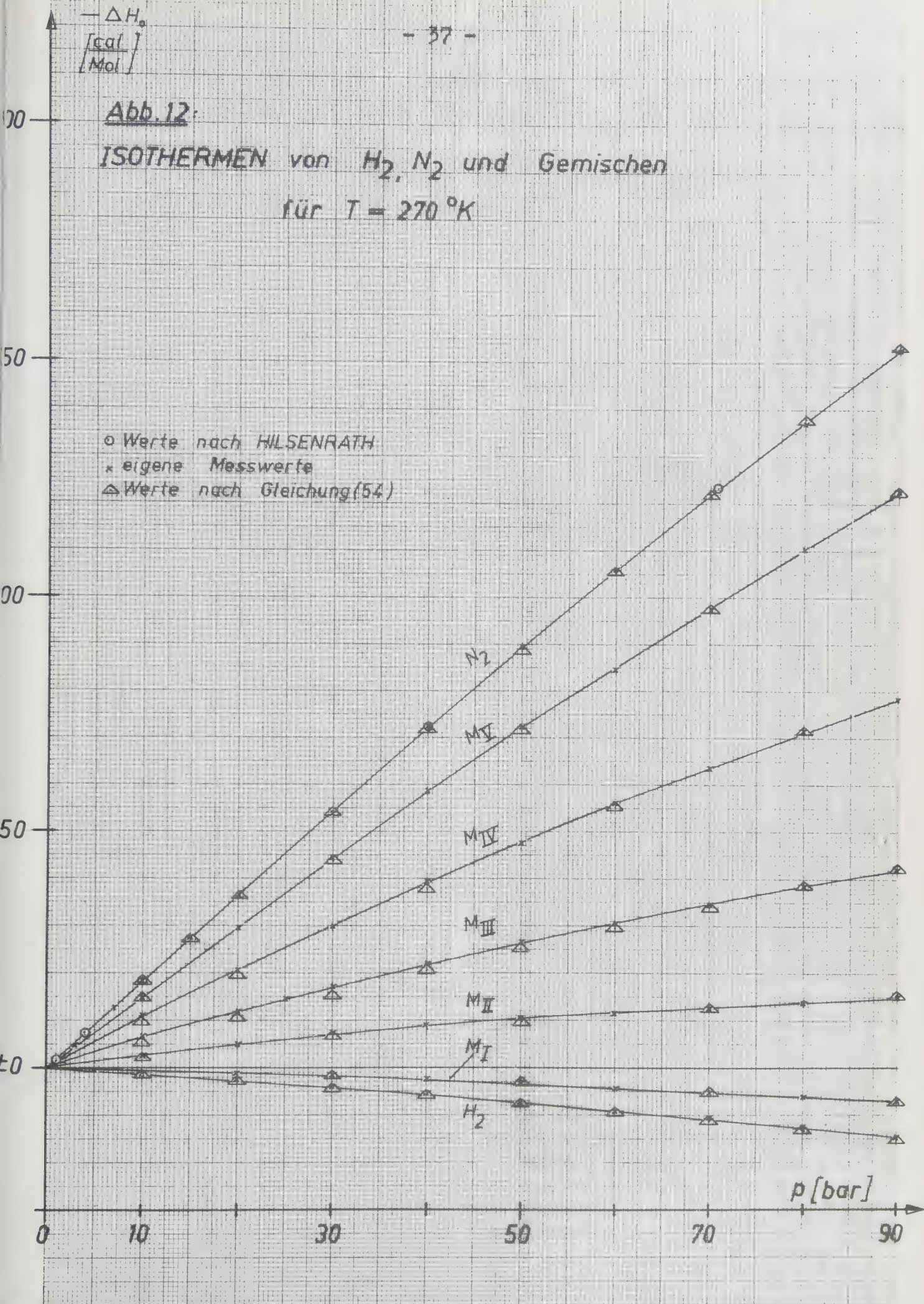
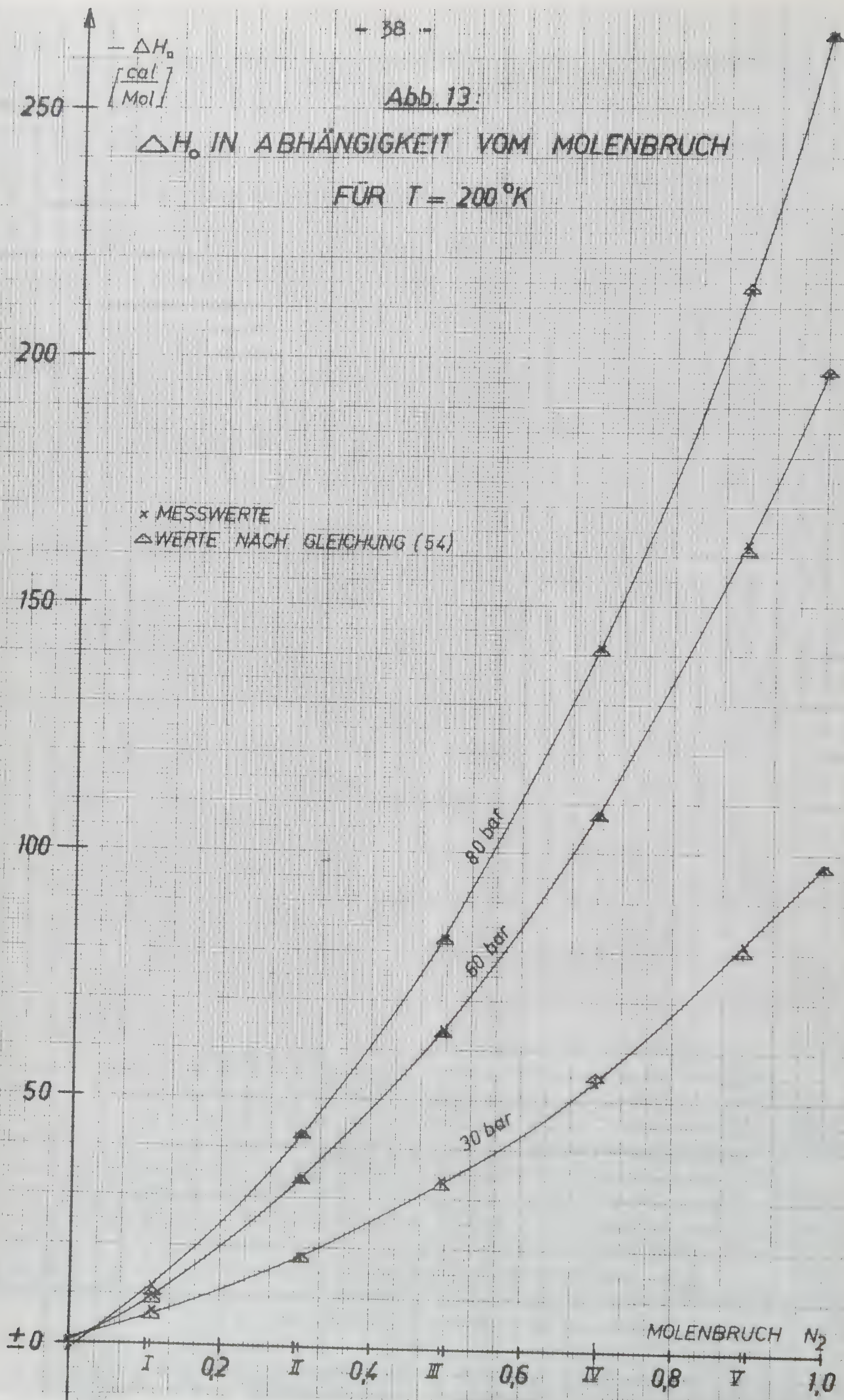


Abb. 13:

ΔH_0 IN ABHÄNGIGKEIT VOM MOLENBRUCH

FÜR $T = 200^\circ K$



$-\Delta H_a$
[cal]
[Mol]

- 39 -

Abb. 14:

ΔH_a IN ABHÄNGIGKEIT VOM MOLENBRUCH

FÜR $T = 230^\circ K$

200

150

100

50

0

x MEßWERTE

Δ WERTE NACH GLEICHUNG (54)

90 bar

60 bar

30 bar

MOLENBRUCH N_2

0

I

0,2

I

0,4

III

0,6

IV

0,8

V

1,0

Abb. 15:

ΔH_0 IN ABHÄNGIGKEIT VOM MOLENBRUCH
FÜR $T = 270^\circ K$

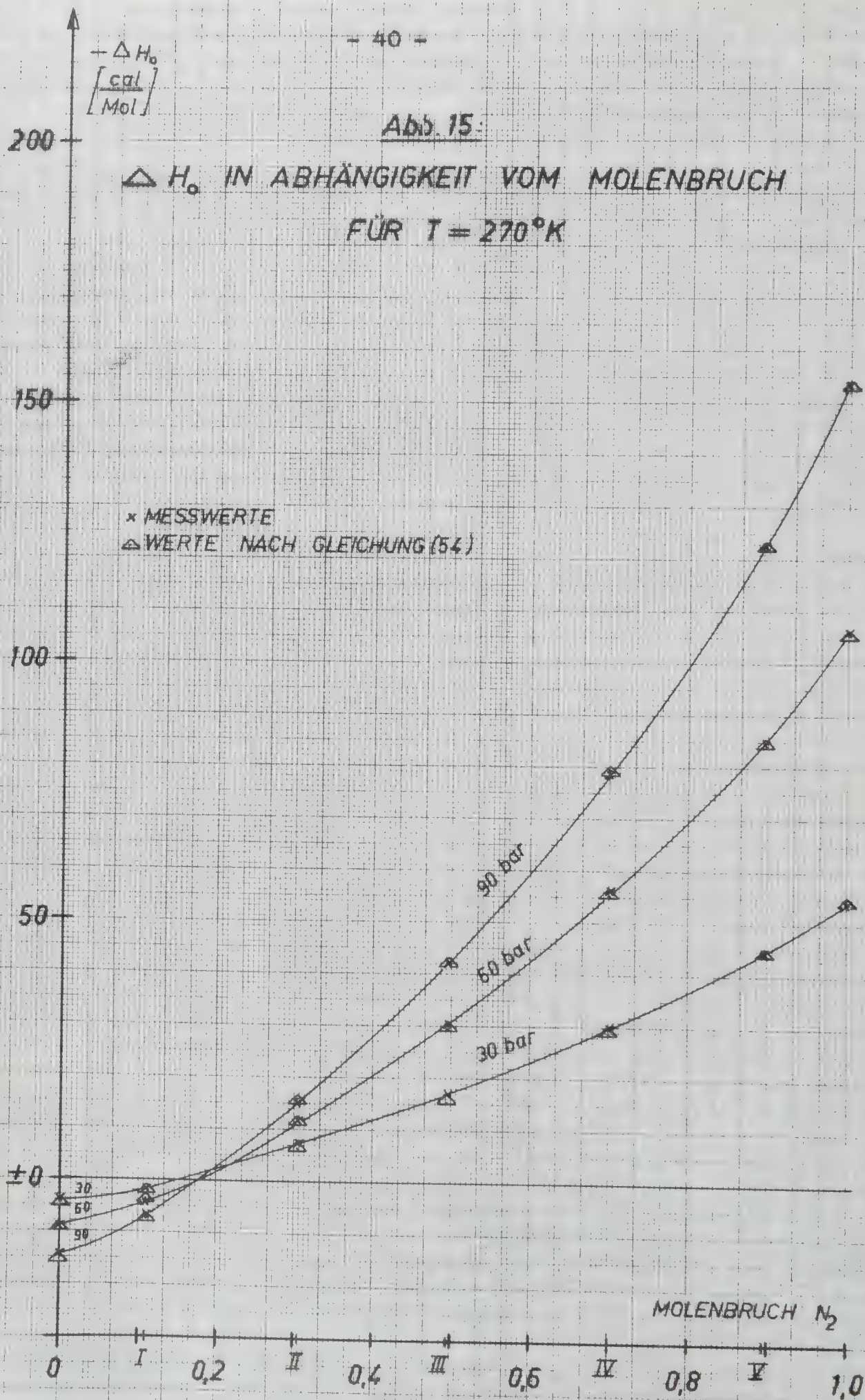
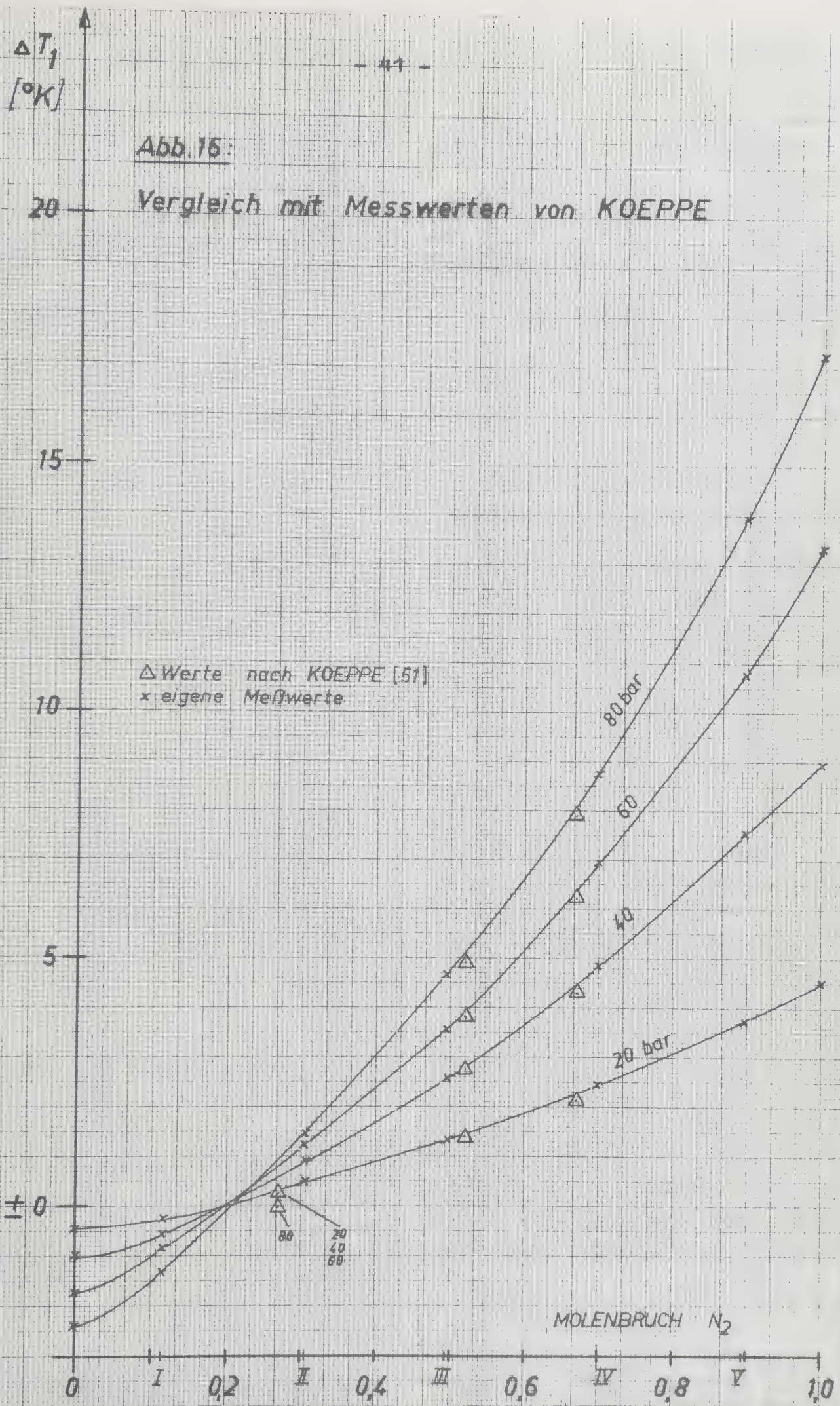


Abb. 16:

Vergleich mit Messwerten von KOEPPE



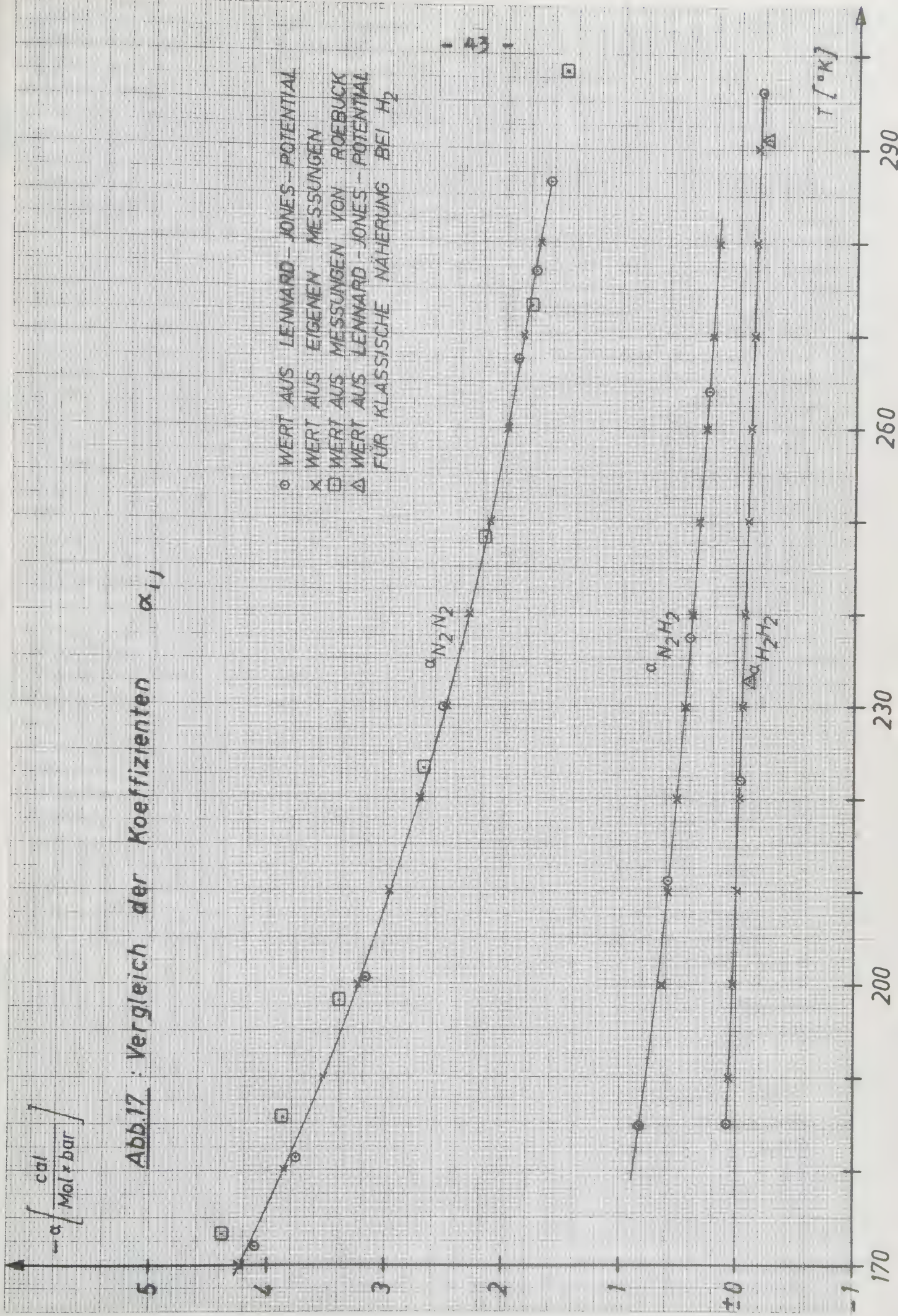
VI. Theoretische Betrachtungen

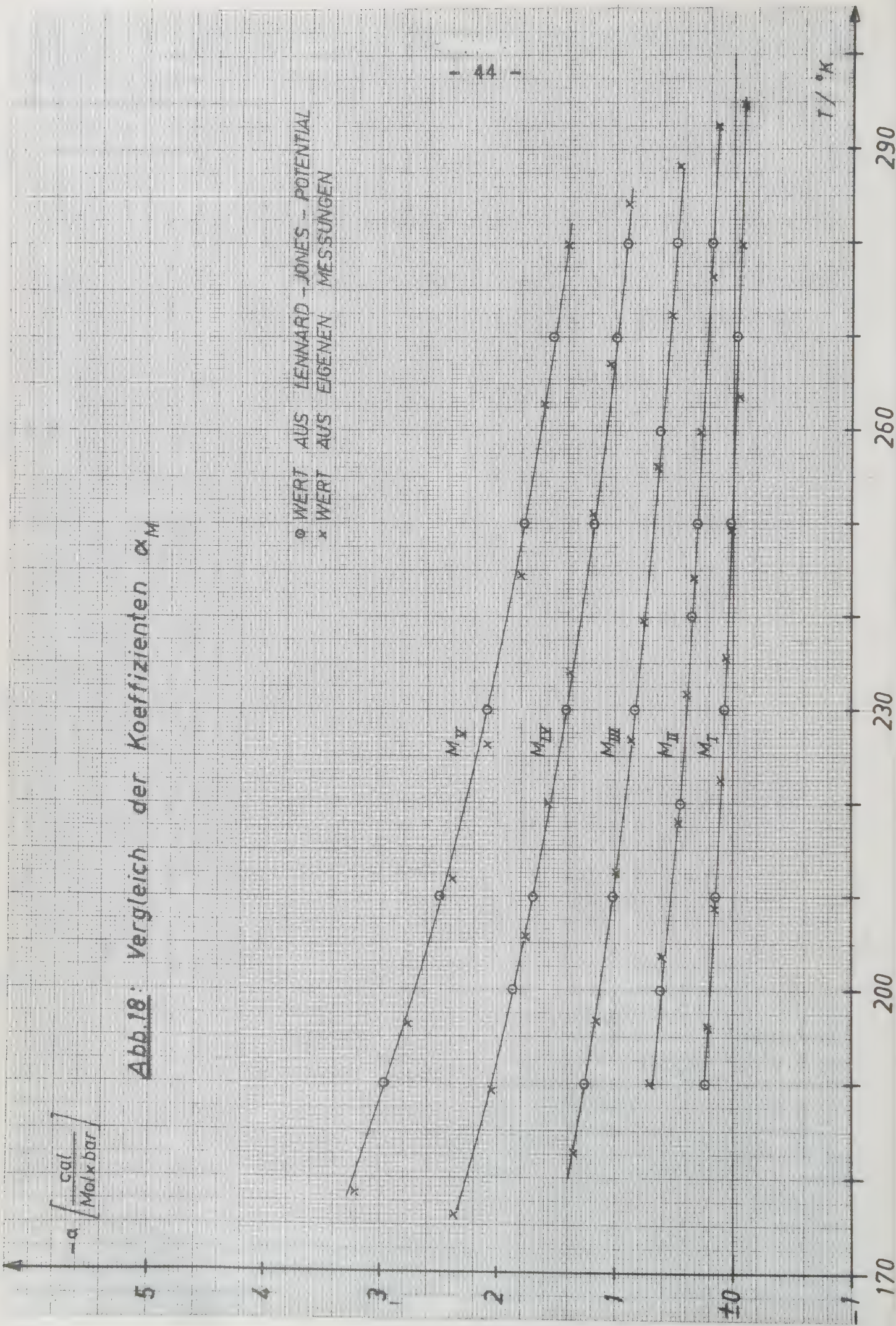
a) Der differentielle Drossелеffekt

Aus den gemessenen Isenthalpen wurde nun noch der differentielle Drossелеffekt durch graphisches Differenzieren der Kurven ermittelt. Theoretisch interessant ist der Effekt beim Druck $p = 0$ bar. Da der Punkt $p = 0$ ohnedies extrapoliert wurde, war es unglücklich, hier durch Differentiation den differentiellen Drossелеffekt direkt zu bestimmen. Aus diesem Grund wurde so vorgegangen, daß der differentielle Drossелеffekt μ bei verschiedenen Drücken bestimmt, in einem Diagramm gegen den Druck aufgetragen und der Wert μ_0 für den Druck bei $p = 0$ bar extrapoliert wurde. Aus allen μ_0 -Werten wurde dann nach Gleichung (26) der Koeffizient α bestimmt. Diese Werte sind in Abbildung 17 wiedergegeben. Dort sind die Werte von Stickstoff α_{N_2} mit Werten verglichen, die mit Gleichung (37) und (46) berechnet wurden. Die Werte für α^* sowie für die Konstanten $b = 1,52$ cal/Mol bar und $\epsilon/k = 95,5^\circ K$ sind dem Buch von J. O. H i r s c h f e l d e r [41] entnommen. Außerdem sind noch die aus Meßdaten bestimmten Werte von R o e b u c k [23] angegeben.

Man sieht, daß die verschiedenen Werte gut übereinstimmen. Nur einige Werte von Roebuck weichen bei tiefen Temperaturen etwas von den eigenen Meßwerten und den mit Hilfe des Lennard-Jones-(6,12)-Potentials berechneten ab.

Die Werte für reinen Wasserstoff α_{H_2} wurden im Hinblick auf die hohe Temperatur zuerst nach der klassischen Methode wie für Stickstoff berechnet. Es zeigte sich aber, daß die quantenmechanischen Korrekturen nach Gleichung (47) noch einen merklichen Anteil ergaben. Die verbesserten Werte liegen näher an denjenigen, die aus den Meßdaten gewonnen wurden (Abb. 17). Die Werte von $\alpha_{H_2}^I, \alpha_{H_2}^{II}, \alpha_{H_2}^{III}, \alpha_{H_2}^{IV}$ sowie die Konstanten $b = 5,16$ cal/Mol bar, $\epsilon/k = 11,0^\circ K$ und $\Lambda^* = 1,129$ wurden der Arbeit von W. K o e p p e [50] entnommen. Die Werte für α_{H_2} wurden aus den Daten von α_m der Mischungen mit Gleichung (36) bestimmt. Allerdings wurden hier nur die Mischungen II, III und IV verwendet, da beim Überwiegen einer Komponente der Wert von α_{H_2}





aus der Differenz zweier großer Zahlen bestimmt wird und damit ungenau wird. Die aus den drei Mischungen berechneten Werte wurden gemittelt und sind ebenfalls in Abbildung 17 wiedergegeben. Die Vergleichswerte wurden aus den Werten von α^* aus Hirschfelder [41] nach Gleichung (46) berechnet. Für b_{12} und ϵ_{12} wurden die Beziehungen (42) und (43) benutzt. Der Einfluß der quantenmechanischen Korrekturen ist in diesem Fall vernachlässigbar klein. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der verglichenen Werte.

Aus den Daten, die aus dem Lennard-Jones-(6,12)-Potential für $\alpha_{N_2N_2}$, $\alpha_{H_2H_2}$ und $\alpha_{N_2H_2}$ resultieren, wurden nun noch mit der Gleichung (36) die Werte von α_m für alle Mischungen bestimmt. Sie sind in Abbildung 18 mit den aus den Meßdaten gewonnenen Koeffizienten verglichen. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung.

Für reinen Stickstoff wurde versucht mit Gleichung (29) den Koeffizienten β zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, daß $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_{T,0}$, das ohnedies als zweite Ableitung aus den gemessenen Kurven recht unsicher ist, und $\left(\alpha \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right)/c_p$ etwa gleiche Größe besitzen und auch das gleiche Vorzeichen haben. Als Differenz zweier fast gleicher Größen ergab sich für β eine so große Streuung, daß man aus den Werten keine Aussage machen kann.

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß bei verdünnten Gasen die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und damit die Thermodynamik nichtidealer Gase durch das Modell von Lennard-Jones sehr gut beschrieben wird.

b) Näherungsformel für die Enthalpien

Es wurde nun nach einer Näherungsformel für technische Zwecke gesucht, die die Ergebnisse beschreibt und die rechnerisch einfach zu handhaben ist. Die Enthalpie der Mischungen für den Druck $p = 0$ bar kann mit Gleichung (32) aus den bis auf eine Konstante aus spektroskopischen Daten genau bekannten Werten von H_0 der reinen Stoffe bestimmt werden. Man kann sich daher hier darauf beschränken die Enthalpiedifferenz ΔH_0 zum Druck 0 bar zu bestimmen. Gleichung (21) kann man als Näherungs-

formel benutzen, um ΔH_0 zu bestimmen. Der Koeffizient α ist, wie gezeigt wurde, hinreichend genau bekannt, aber der Koeffizient β konnte aus Meßdaten schon für reinen Stickstoff nicht sehr genau genug bestimmt werden. Benutzt man das Lennard-Jones-Potential, um β mit den Gleichungen (17), (20) und (39) zu berechnen, so sieht man bereits bei reinem Stickstoff, daß man hier zur genauen analytischen Darstellung mit Hilfe der Virialkoeffizienten noch höhere Glieder in p als das quadratische benötigt, wie auch schon W. K o e p p e [50] zeigte.

Da die Werte von ΔH_0 in Abhängigkeit vom Druck in dem gemessenen Bereich nicht allzu sehr von einer Geraden abweichen (Abb. 10, 11, 12), wurde versucht, eine andere im Druck quadratische Funktion von ΔH_0 zu finden

$$\Delta H_0 = F(x_i, T) \cdot p + G(x_i, T) \cdot p^2 \quad (52)$$

Es konnte im vorigen Abschnitt gezeigt werden, daß der Koeffizient α , der nach Gleichung (6) und (25) die Tangente im Nullpunkt an die Kurven ΔH_0 gegen p (Abb. 10, 11, 12) angibt, sehr gut bestimmbar ist. In Abbildung 19 ist für die Temperatur von 220° K die Funktion $\alpha_m \cdot p$ für die Drücke 30, 60 und 90 bar neben den experimentellen Werten aufgetragen. Die Kurven beschreiben die Abhängigkeit von der Zusammensetzung recht gut. Als Funktion $F(x_i, T)$ in Gleichung (52) wurde daher $\alpha_m(x_i, T)$ gewählt. Um die Funktion $G(x_i, T)$ in Gleichung (52) zu bestimmen, wurde der Druck $p = 80 \text{ bar}$ gewählt. Es ergab sich, daß der Ansatz

$$G(x_i, T) = x_1^3 u(T) + x_2^3 v(T) + x_1^3 x_2 w(T) + x_2^3 x_1 z(T) \quad (53)$$

(Index: 1 = N_2 ; 2 = H_2)

die Kurven gut beschreibt.

Die Gleichung für die Enthalpie lautet dann

$$\begin{aligned} \Delta H_0 = & [x_1^2 \alpha_{11}(T) + 2x_1 x_2 \alpha_{12}(T) + x_2^2 \alpha_{22}(T)] \cdot p \\ & + [x_1^3 u(T) + x_2^3 v(T) + x_1^3 x_2 w(T) + x_2^3 x_1 z(T)] p^2 \end{aligned} \quad (54)$$

$-\Delta H_0$
[cal/Mol]

Abb. 19:

- 47 -

VERGLEICH $a_{M \cdot p}$ und MESSWERTE

$T = 220^\circ K$

x WERTE AUS MESSUNGEN

$a_{M \cdot p}$
90 bar

$a_{M \cdot p}$
60 bar

$a_{M \cdot p}$
30 bar

MOLENBRUCH N_2

Die Koeffizienten $\alpha_{11}(T), \alpha_{12}(T), \alpha_{22}(T), u(T), v(T), w(T), z(T)$ sind in Tabelle 2 angegeben. Es zeigte sich, daß der Unterschied zwischen den aus Gleichung (54) berechneten Werten und den Werten, die aus den gemessenen Diagrammen entnommen wurden, im gesamten Meßbereich nie größer als 1,5 cal/Mol war. In den meisten Fällen aber ist er kleiner als 1 cal/Mol. Die Formel reicht somit für technische Zwecke völlig aus. In den Abbildungen 10 bis 15 sind Punkte, die nach Gleichung (54) berechnet wurden, ebenfalls eingetragen. Da die spezifische Wärme c_{po} sich in dem Meßbereich für Stickstoff nur wenig ändert und bei wasserstoffhaltigen Mischungen die Enthalpiedifferenz genügend klein ist, kann man die Temperaturdifferenz ΔT_0 nach Gleichung (10) und (31) gut bestimmen.

VII. Zusammenfassung

Es wurde eine Apparatur entwickelt und gebaut, mit der der integrale Joule-Thomson-Effekt längs Isenthalpen gemessen werden kann. Die Apparatur wurde zuerst mit Luft, Stickstoff und Wasserstoff überprüft, und danach zur Messung von 5 Wasserstoff - Stickstoff - Gemischen benutzt. Der Bereich der Ausgangstemperatur lag zwischen 200° K und 300° K; der Anfangsdruck lag bei 90 bar. Aus den Meßwerten wurden Enthalpie - Temperatur - Diagramme gezeichnet.

Durch graphische Differentiation wurde aus den Meßdaten der differentielle Joule-Thomson-Effekt beim Druck 0 bar bestimmt. Er wurde mit Werten verglichen, die sich über die Virialkoeffizienten aus dem Lennard-Jones-(6,12)-Potential rechnerisch ergaben. Außerdem wurde eine Gleichung angegeben, die die Meßwerte auf $\pm 1,5$ cal/Mol genau darstellt.

Literaturverzeichnis

- 1 Joule, J.P., Thomson, W.
Phil. Mag. 4, 481 (1852)
- 2 Thomson, W., Joule, J.P.
Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. 143, 357 (1853)
- 3 Natanson, E.
Wied. Ann. 31, 502 (1887)
- 4 Olzewski, K.
Ann. Physik 7, 818 (1902)
- 5 Kester, F.E.
Phys. Rev. 21, 260 (1905)
- 6 Peake, A.H.
Proc. Roy. Soc. Ser. A 76, 185 (1905)
- 7 Bradley, W.P., Hale, C.F.
Phys. Rev. 29, 258 (1909)
- 8 Dalton, J.P.
Commun. physic. Lab. Univers. Leiden 109, 23 (1909)
- 9 Noell, F.
VDI-Forschungsheft 184 (1916)
- 10 Plank, R.
Phys. Z. 17, 521 (1916)
- 11 Hoxton, L.G.
Phys. Rev. 13, 438 (1919)
- 12 Plank, R.
Phys. Z. 21, 150 (1920)
- 13 Burnett, E.S.
Phys. Rev. 22, 590 (1923)
- 14 Roebuck, J.R.
Proc. Am. Acad. 60, 537 (1925)
- 15 Hausen, H.
Z. techn. Phys. 7, 371 (1926)
- 16 Hausen, H.
VDI-Forschungsheft 274 (1926)
- 17 Keenan, J.H.
Mechan. Engng. 48, 144 (1926)

- 18 Roebuck, J.R.
Proc. Am. Acad. 64, 287 (1930)
- 19 Roebuck, J.R., Osterberg, H.
Phys. Rev. 43, 60 (1933)
- 20 Eucken, A., Berger, W.
Z. f. techn. Phys. 15, 369 (1934)
- 21 Roebuck, J.R., Osterberg, H.
Phys. Rev. 46, 785 (1934)
- 22 Perry, J.H., Herrmann, C.V.
J. Phys. Chem. 39, 1189 (1935)
- 23 Roebuck, J.R., Osterberg, H.
Phys. Rev. 48, 450 (1935)
- 24 Edmister, W.C.
Ind. Eng. Chem. 28, 1112 (1936)
- 25 Kennedy, E.R., Sage, B.H., Lacey, W.N.
Ind. Eng. Chem. 28, 718 (1936)
- 26 Sage, B.H., Kennedy, E.R., Lacey, W.N.
Ind. Eng. Chem. 28, 601 (1936)
- 27 Roebuck, J.R., Osterberg, H.
J. Am. Chem. Soc. 60, 341 (1938)
- 28 Budenholzer, R.A., Sage, B.H., Lacey, W.N.
Ind. Eng. Chem. 31, 369 (1939)
- 29 Budenholzer, R.A., Sage, B.H., Lacey, W.N.
Ind. Eng. Chem. 31, 1288 (1939)
- 30 Budenholzer, R.A., Sage, B.H., Lacey, W.N.
Ind. Eng. Chem. 32, 384 (1940)
- 31 Gilliland, E.R., Lukes, R.V.
Ind. Eng. Chem. 32, 957 (1940)
- 32 Roebuck, J.R., Osterberg, H.
J. Chem. Physics 8, 627 (1940)
- 33 Zelmanov, J.L.
J. of Physics 3, 43 (1940)
- 34 Gilliland, E.R., Perekh, M.D.
Ind. Eng. Chem. 34, 360 (1942)
- 35 Roebuck, J.R., Murell, T.A., Miller, E.E.
J. Am. Chem. Soc. 64, 400 (1942)

- 36 Johnston, H.L., Bezman, I.I., Hood, Ch.B.
J. Am. Chem. Soc. 68, 2367 (1946)
- 37 Johnston, H.L., Swanson, C.A., Wirth, H.E.
J. Am. Chem. Soc. 68, 2373 (1946)
- 38 Charnley, A., Isles, G.L., Townley, J.R.
Proc. Roy. Soc. A 218, 133 (1953)
- 39 Kihara, T.
Rev. of Mod. Phys. 25, 831 (1953)
- 40 Plank, R.
Handbuch der Kältetechnik Bd II (1953)
- 41 Hirschfelder, J.O., Curtiss, Ch.F., Bird, R.B.
Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley
New York (1954); Addenda and corrigenda to MTGL. No 2,
Sept. 1954
- 42 Baehr, H.D.
Z. Elektrochemie 59, 32 (1955)
- 43 Charnley, A., Rowlinson, J.S., Sutton, J.R., Townley, J.R.
Proc. Roy. Soc. A 230, 354 (1955)
- 44 Hilsenrath, J. et al.
Nat. Bur. of Standards Circular 564 (1955)
- 45 Kihara, T.
Rev. of Mod. Phys. 27, 412 (1955)
- 46 Ischkin, I.P., Kaganer, M.G.
J. Tech. Phys. (U.S.S.R.) 26, 2329 (1956)
- 47 Koeppe, W.
Kältetechnik 8, 275 (1956)
- 48 Ischkin, I.P., Rogowaja, I.A.
J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) 31, 410 (1957)
- 49 Rogowaja, I.A., Ischkin, I.P.
J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) 31, 573 (1957)
- 50 Koeppe, W.
Z. Angew. Phys. 11, 432 (1959)
- 51 Koeppe, W.
Kältetechnik 11, 363 (1959)
- 52 Baehr, H.D., Schwier, K.
Thermodynamische Daten der Luft, Springer (1961)

- 53 Brewer, J., Geist, J.M.
J. Eng. Data 6, 405 (1961)
- 54 NBS Monograph 37 (1961)
- 55 Budenholzer, R.A., Botkin, D.F., Sage, B.H., Lacey, W.N.
Ind. Eng. Chem. 34, 878 (1962)
- 56 Koenpe, W.
Kältetechnik 14, 399 (1962)
- 57 Wenzel, L.A.
Bericht an die American Messer Corporation (1962)
- 58 Stockett, A.L., Wenzel, L.A.
A. I. Ch. E. Journal 10, 557 (1964)
- 59 Ayber, R.
VDI-Forschungsheft 511 (1965)
- 60 Ayber, R.
Kältetechnik 17, 276 (1965)
- 61 Straub, D., Schaber, A., Morsy, T.E.
Kältetechnik 17, 212 (1965)
- 62 Szillat, G.
Diss. TH Braunschweig (1965)
- 63 Yarborough, L., Edmister, W.C.
A. I. Ch. E. Journal 11, 492 (1965)
- 64 Bolschakow, P.E., Gelperin, I.I., Ostronow, M.G.
J. Fis. Chim. (U.S.S.R.) 40, 1025 (1966)
- 65 Gladun, A.
Cryogenics 1, 31 (1966)
- 66 Schlünder, E.U., Zemlin, H.
Kältetechnik 18, 388 (1966)
- 67 Vortmeyer, D.
Kältetechnik 18, 383 (1966)
- 68 Bloch, D., Chaisse, F.
Jour. App. Phys. 38, 409 (1967)
- 69 Bolschakow, P.E., Gelperin, I.I., Ostronow, M.G., Orłowa, A.A.
J. Fis. Chim. (U.S.S.R.) 41, 689 (1967)
- 70 Gelperin, I.I., Bolschakow, P.E., Ostronow, M.G.
J. Fis. Chim. (U.S.S.R.) 41, 369 (1967)

- 71 Stockett, A.L., Wenzel, L.A.
A. I. Ch. E. Journal 13, 586 (1967)
- 72 Stribolt, K.Ö., Lydersen, A.
Chem. Ing. Techn. 39, 96 (1967)
- 73 Terrien, J., Preston-Thomas, H.
Metrologia 3, 29 (1967)
- 74 Runge, R.
Chem. Ing. Techn. 40, 80 (1968)

Tabelle 1: Drosselmessungen

Komponenten	Drossel- stelle	Meß- verf.	Meßbereich Druck bar	Temp. °K	Literaturangaben	
a) Reine Stoffe						
H ₂	Ventil	ΔT	120-170	193	Olzewski	4
	Ventil	ΔT	0-200	65-80 238	Johnston Bezman Hood	36
	Ventil	ΔT	0-120	45-80	Koeppé	47
D ₂	Ventil	ΔT	0-200	65-80 288	Johnston Swanson Wirth	37
He	Poröse Zelle	ΔT	0-200	80-520	Roebuck Osterberg	19
	Ventil	ΔT	0-60	6-17	Zelmanov	33
Ne	Ventil	ΔT	0-200	30-90	Gladun	65
	Ventil	ΔT	0-240	unter 100	Runge	74
Ar	Poröse Zelle	ΔT	0-200	120-570	Roebuck Osterberg	21
	Ventil	X	0-50	130-300	Ischkin Rogowaja	48
N ₂	Poröse Zelle	ΔT	0-200	120-570	Roebuck Osterberg	23
	Ventil	X	0-50	90-300	Ischkin Kaganer	46
CO ₂	Poröse Zelle	μ	0-20	293	Natanson	3
	Poröse Zelle	μ	0-40	275-375	Kester	5
	Poröse Zelle	ΔT	20-75	275-395	Burnett	13

(CO ₂)	Poröse Zelle	ΔT	0-200	220-570	Roebuck Murrell	35
	Ventil	X	0-40	290-320	Charnley Isles Townley	38
H ₂ O	Düse	ΔT	bis 190	280-383	Peake	6
	auswechs. Düse	ΔH	bis 55	475-525	Stribold	72
NO	Ventil	X	0-35	275-320	Charnley Isles Townley	38
CH ₄	Ventil	X	0-100	165-295	Eucken Berger	20
	Poröse Zelle	X	0-100	295-380	Budenholzer Sage Lacey	28
C ₂ H ₆	Ventil	ΔT	0-30	235-310	Stockett Wenzel	58
	Ventil	X	0-50	273-320	Charnley Isles Townley	38
C ₃ H ₈	Poröse Zelle	μ	0-35	295-380	Sage Lacey Kennedy	26
n-C ₄ H ₁₀	Poröse Zelle	μ	0-14	295-375	Kennedy Lacey Sage	25
n-C ₅ H ₁₂	Poröse Zelle	μ	0-5	315-380	Kennedy Lacey Sage	25
i-C ₅ H ₁₂	Kapillare	X	14-170	330-660	Gilliland Perekh	34
C ₇ H ₁₆	Kapillare	X	14-170	330-660	Gilliland Perekh	34
i-C ₈ H ₁₈	Kapillare	X	14-170	330-660	Gilliland Perekh	34
C ₆ H ₆	Kapillare	X	0-190	385-660	Gilliland Lukes	31

b) Luft

Watte-							Joule	
pfropfen	ΔT	0-7	280-290	Thomson	1,2			
Ventil	ΔT	5-40	273	Dalton	8			
Ventil	ΔT	70-200	150-270	Bradley Hale	7			
Poröse Zelle	μ	6-9	290-360	Hoxton	11			
Poröse Zelle	ΔT	20-150	220-520	Noell	2			
Poröse Zelle	ΔT	0-220	270-550	Roebuck	14 19			
Pfropfen	ΔT	0-200	100-285	Hausen	16			
Poröse Zelle	ΔT	82;176	370-470	Szillat	62			

c) Gemische

H ₂	N ₂	3	Ventil	ΔT	0-120	285-295	Koepe	51
		1	Ventil	X	0-100	120-220	Bolschakow Gelperin Ostronow	64
H ₂	CH ₄	4	Ventil	ΔT	0-90	245-315	Ayber	59 60
		1	Ventil	ΔT	0-40	180;235	Wenzel	57
		2	Ventil	X	0-50	170-270	Gelperin Bolschakow Ostronow	64
H ₂	C ₂ H ₄	5	Ventil	ΔT	0-90	245-315	Ayber	59 60
He	N ₂	4	Poröse Zelle	ΔT	0-200	170-520	Roebuck Osterberg	27
He	Ar	4	Poröse Zelle	ΔT	0-200	170-520	Roebuck Osterberg	32
Ar	N ₂	4	Ventil	X	0-50	135-300	Ischkin Rogowaja	48

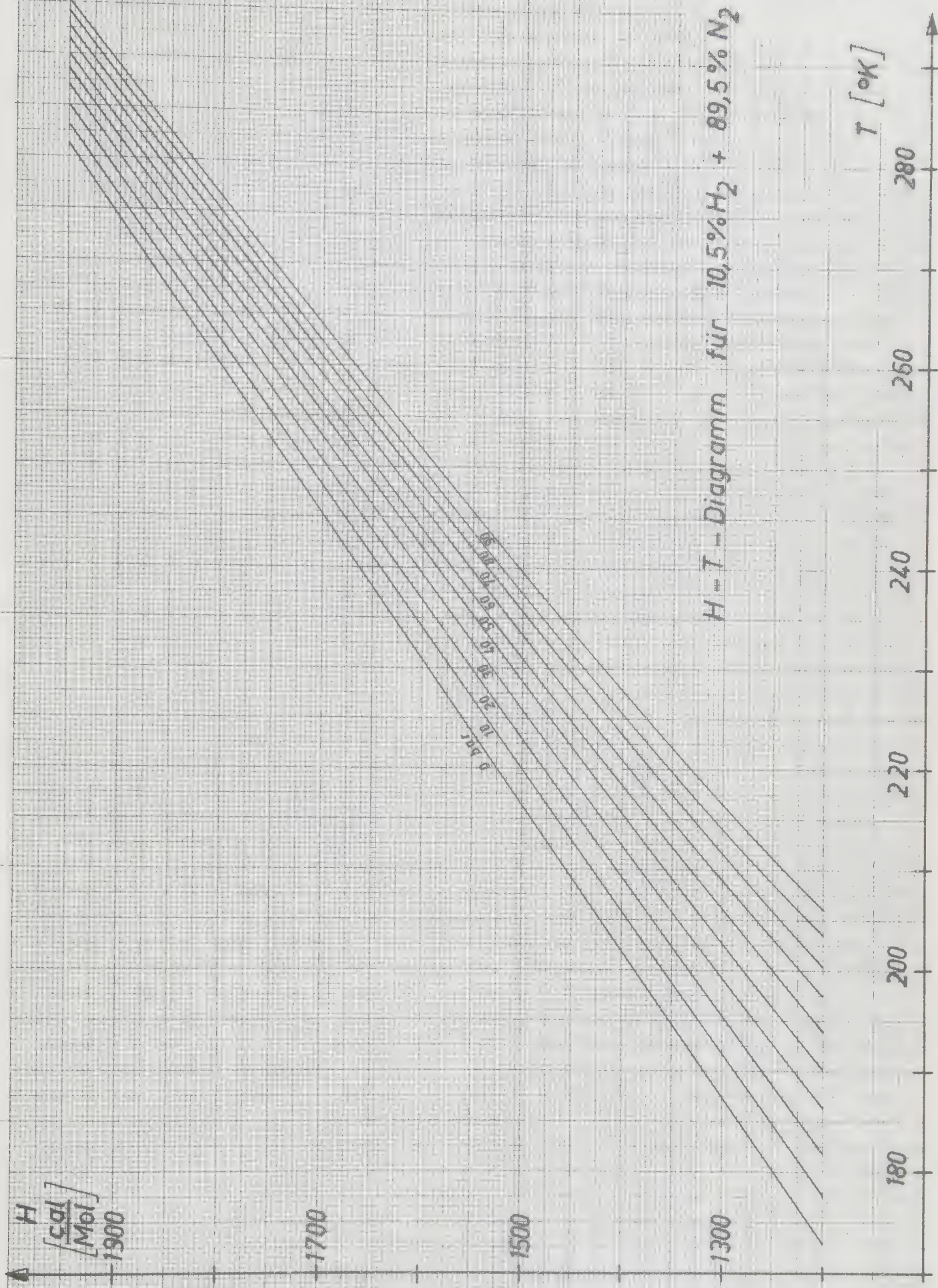
(Ar	N ₂)	3	Ventil	ΔT	0-125	285-290	Koepppe	51
Ar	O ₂	2	Ventil	ΔT	bis 100	280-295	Koepppe	51
N ₂	CH ₄	1	Ventil	X	0-50	175-275	Bolschakow Gelperin Ostronow Orlowa	69
N ₂	C ₂ H ₄	5	Ventil	ΔT	0-150	220-300	Stockett Wenzel	50
N ₂	NO	5	Ventil	X	4-10	300-320	Charnley Townley Rowlinson Sutton	43
CO ₂	C ₂ H ₄	5	Ventil	X	4-10	273-320	Charnley Rowlinson Sutton Townley	43
CO ₂	NO	5	Ventil	X	4-10	273-320	Charnley Rowlinson Sutton Townley	43
CH ₄	C ₂ H ₆	3	Poröse Zelle	μ	0-100	295-375	Budenholzer Sage Lacey	29
CH ₄	C ₃ H ₈	3	Poröse Zelle	μ	0-100	295-430	Budenholzer Botkin Sage Lacey	55
CH ₄	n-C ₄ H ₁₀	7	Poröse Zelle	μ	0-100	295-430	Budenholzer Sage Lacey	30
C ₂ H ₄	NO	5	Ventil	X	4-10	273-320	Charnley Rowlinson Sutton Townley	43
C ₃ H ₈	C ₆ H ₆	3	Kapillare	X	15-70	360-480	Yarborough Edmister	63

Tabelle 2:

Koeffizienten der Gleichung (54)

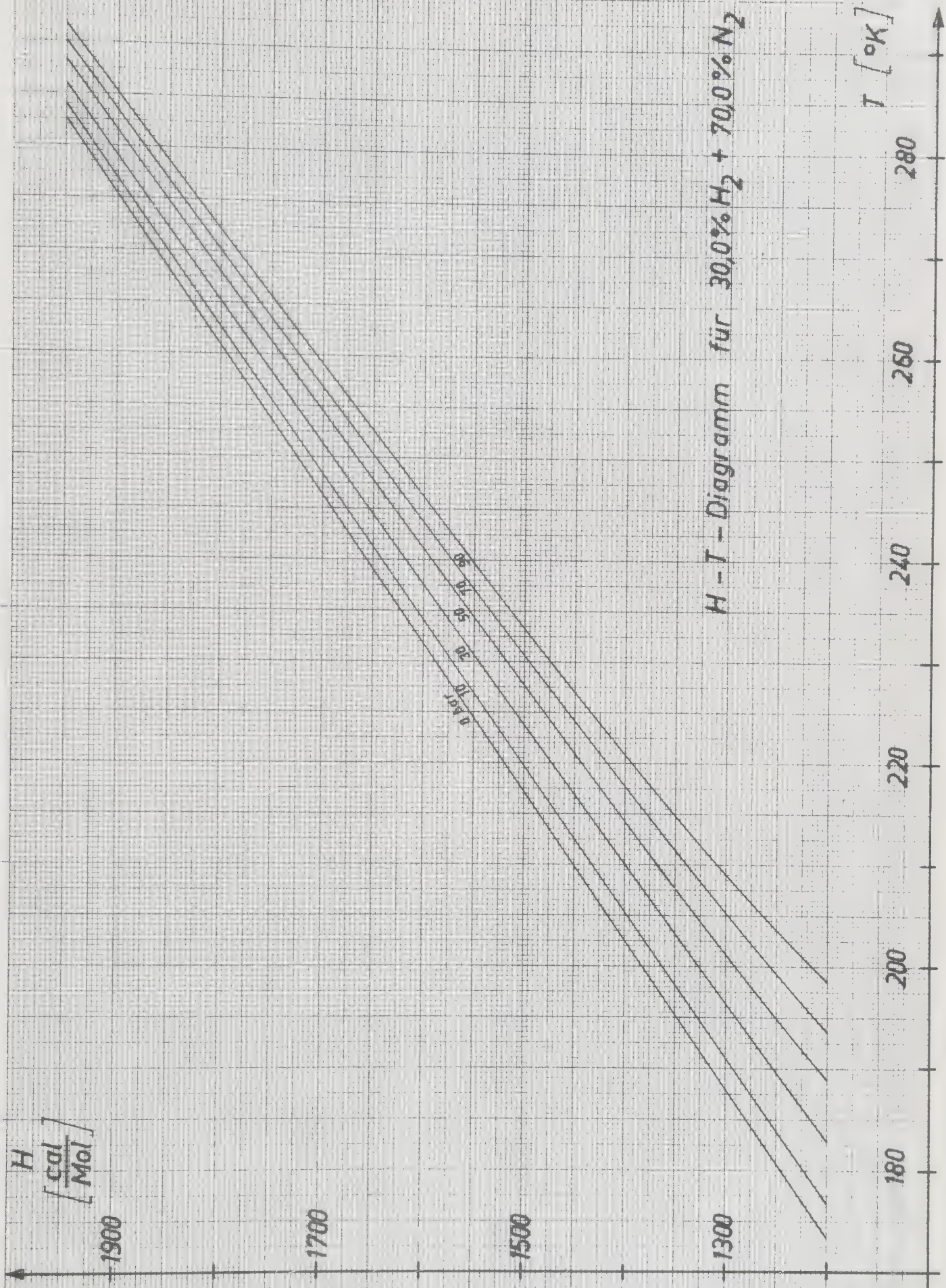
Indizes 1 = N₂; 2 = H₂

T	$\alpha_{11}(T)$	$\alpha_{12}(T)$	$\alpha_{22}(T)$	$u(T)$	$v(T)$	$w(T)$	$z(T)$
°K	$\frac{\text{cal}}{\text{Mol bar}}$	$\frac{\text{cal}}{\text{Mol bar}}$	$\frac{\text{cal}}{\text{Mol bar}}$	$\frac{\text{cal}}{\text{Mol bar}^2}$	$\frac{\text{cal}}{\text{Mol bar}^2}$	$\frac{\text{cal}}{\text{Mol bar}^2}$	$\frac{\text{cal}}{\text{Mol bar}^2}$
200	-3,227	-0,670	-0,032	-0,000940	+0,000640	+0,0150	+0,0031
210	-2,972	-0,580	+0,007	+0,000313	+0,000610	+0,0136	+0,0029
220	-2,740	-0,510	+0,033	+0,000781	+0,000580	+0,0123	+0,0027
230	-2,517	-0,440	+0,055	+0,001015	+0,000550	+0,0110	+0,0025
240	-2,313	-0,380	+0,067	+0,001136	+0,000530	+0,0097	+0,0023
250	-2,140	-0,330	+0,081	+0,001328	+0,000520	+0,0084	+0,0021
260	-1,990	-0,280	+0,109	+0,001485	+0,000510	+0,0072	+0,0020
270	-1,855	-0,230	+0,123	+0,001610	+0,000500	+0,0060	+0,0019
280	-1,721	-0,182	+0,136	+0,001720	+0,000400	+0,0050	+0,0018

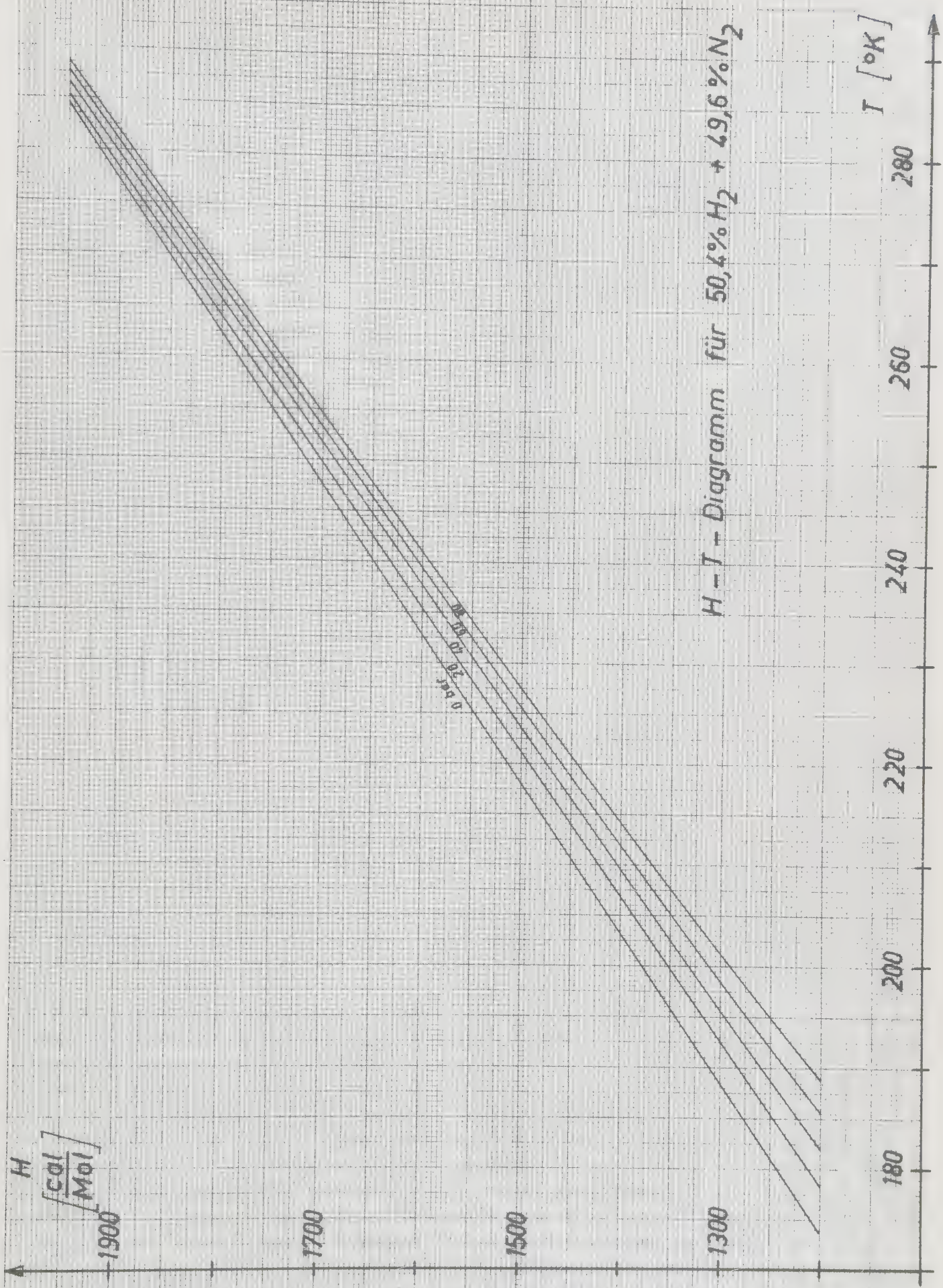


H - T - Diagramm für 10,5% H₂ + 89,5% N₂



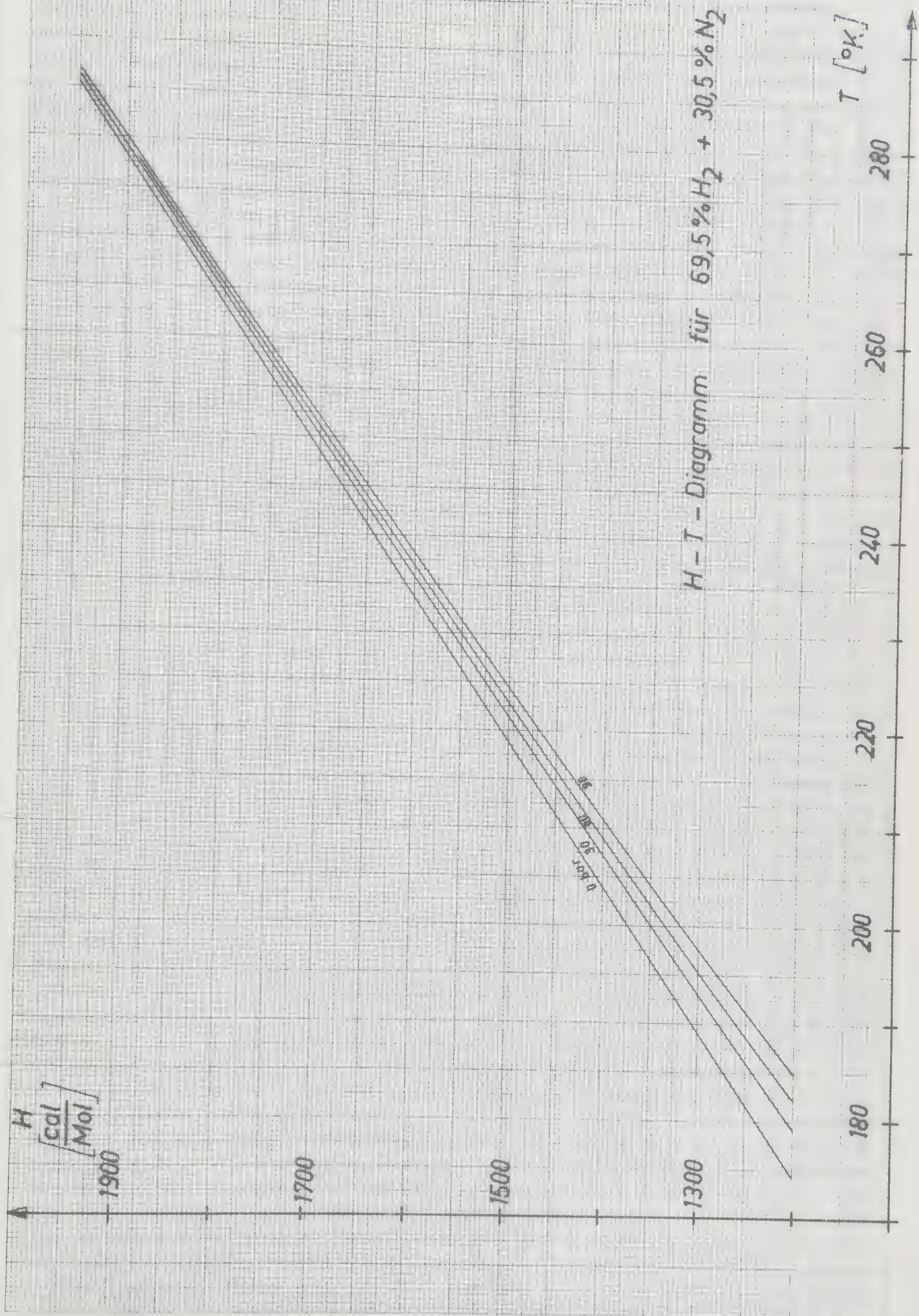




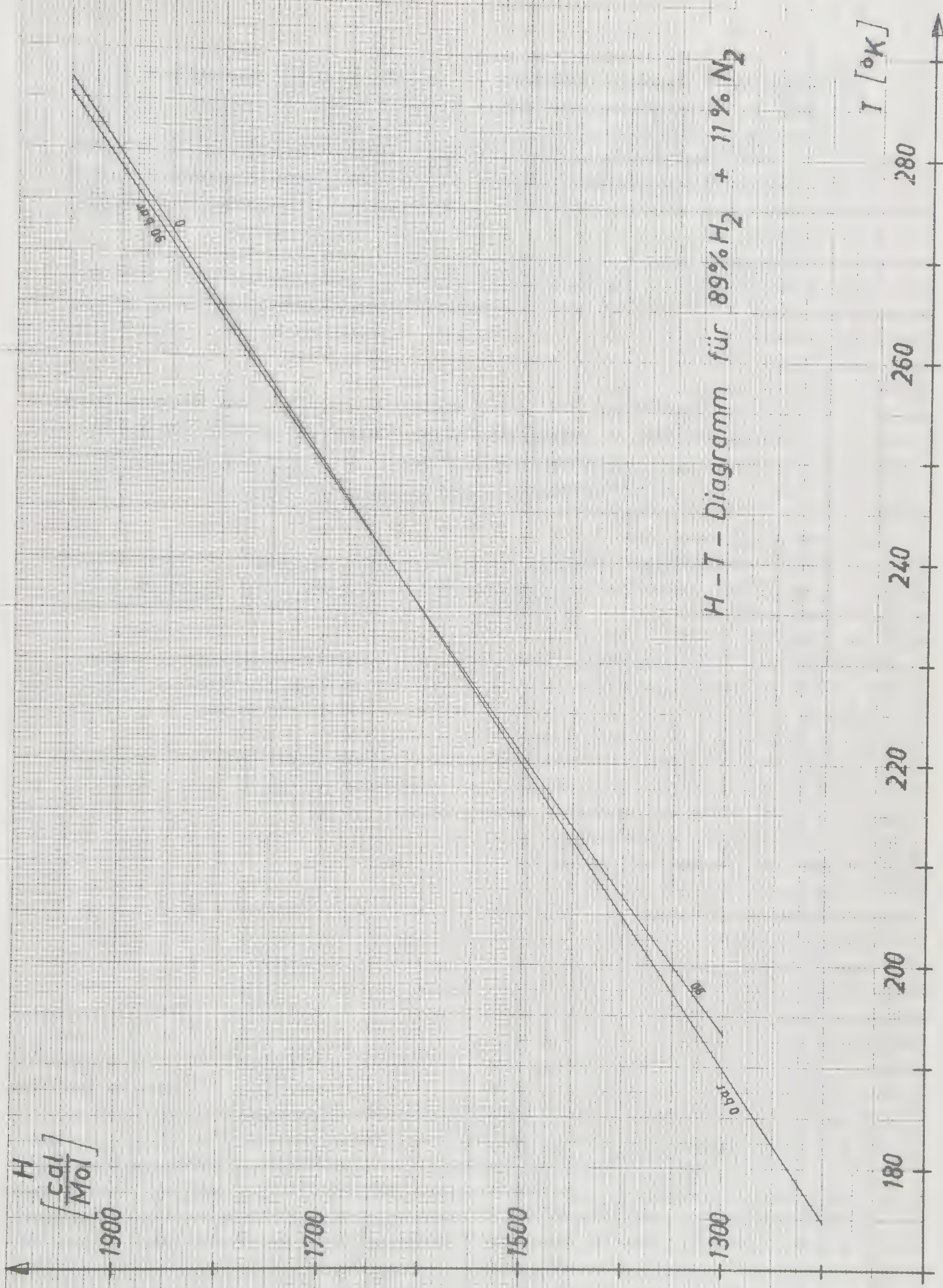


H - T - Diagramm für 50,4% H_2 + 49,6% N_2









H - T - Diagramm für 89% H₂ + 11% N₂

H
[$\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$]

T [°K]



Die vorliegende Arbeit wurde im Forschungslabor der Messer Griesheim GmbH in Frankfurt am Main unter der Leitung von Professor Dr. H. Hartmann, Direktor des Institutes für Physikalische Chemie an der J. W. Goethe Universität in Frankfurt am Main durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Hartmann, danke ich für sein reges Interesse, das er dem Fortgang der Arbeit gewidmet hat.

Der Geschäftsleitung der Messer Griesheim GmbH bin ich für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit im Rahmen des Forschungsprogramms der Sparte Tieftemperaturtechnik durchführen zu dürfen, zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. A. Neumann danke ich für seine freundliche Hilfsbereitschaft und wertvolle Diskussion.

Herrn G. Sellentin danke ich für seine freundliche Mithilfe bei der Ausführung der Arbeit.

Dankbar bin ich den Herren aus der Werkstatt für die Herstellung der Meßapparaturen.

Lebenslauf

- 22.3.1939 Geboren in Frankfurt am Main als Sohn des
Mechanikers Georg Mann und seiner Ehefrau
Anna geb. Mann
- 1946 Besuch der Volksschule in Niederhöchstadt (Ts)
- 1950 Besuch des Goethe - Realgymnasiums in Frank-
furt am Main
- 1959 Abitur, Beginn des Studiums der Physik an der
Johann Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt
am Main
- 14.9.1961 Diplomvorprüfung in Physik
- 1.1.1963 Beginn der Diplomarbeit unter Leitung von
Professor Dr. H. Hartmann im Institut für
Physikalische Chemie
- 19.2.1965 Diplomhauptprüfung in Physik
- 1.5.1965 Anstellung bei der Firma Messer Griesheim GmbH,
Frankfurt am Main und Beginn der vorliegenden
Arbeit unter Leitung von Professor Dr. H. Hartmann

AKADEMISCHE LEHRER:

Prof. Dr.	R. Baer
Prof. Dr.	M. Czerny
Prof. Dr.	H. Dänzer
Prof. Dr.	W. Franz
Prof. Dr.	H. Hartmann
Prof. Dr.	R. Moufang
Prof. Dr.	B. Wrowka
Prof. Dr.	H. A. Müser
Priv. Doz. Dr.	H. Preuß
Prof. Dr.	P. Royen
Prof. Dr.	H. Steinwedel
Prof. Dr.	G. Süßmann
Prof. Dr.	T. Wieland

